



**INSTITUTO DE FÍSICA**

**Universidade Federal Fluminense**

Implementação de novas técnicas no LAC-UFF e  
mapeamento da distribuição de  $^{14}\text{C}$  no estado do  
Rio de Janeiro nos anos de 2014-2015

**Fabiana Monteiro de Oliveira**

Orientadora: Prof. Dra. Kita Chaves Damasio Macario

Niterói

8 de julho de 2016

# Implementação de novas técnicas no LAC-UFF e mapeamento da distribuição de $^{14}\text{C}$ no estado do Rio de Janeiro nos anos de 2014-2015

Fabiana Monteiro de Oliveira

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientadora:

Prof. Dra. Kita Macario

Niterói

2016

# Agradecimentos

Primeiramente eu gostaria de agradecer a Deus que me sustentou até aqui.

À minha mãe, que sempre lutou para garantir os meus estudos e o da minha irmã, que fez o possível e o impossível para eu chegar até aqui, que sempre me apoiou nas minhas escolhas.

Ao Paulo Gomes (em memória), que foi um professor excelente e foi o meu primeiro contato com a técnica de AMS durante a aula de Física nuclear.

À Kita, minha orientadora, que muito me ajudou durante todo o mestrado e doutorado, mesmo nos meus momentos de desespero ela estava presente falando que tudo iria dar certo. Obrigada pela sua amizade e atenção.

À Guaciara, por sua orientação durante o período do doutorado sanduíche em Irvine.

Ao David Chivall e Kathryn pela ajuda com as amostras de cerâmica e amizade durante o período em que fiquei na Universidade de Oxford.

A todas as pessoas que me ajudaram a coletar folhas de ipê ou enviaram pra mim, que sem essas pessoas o trabalho sobre as folhas de ipê não seria possível.

À todos da família LAC e LARA: Bruna Brandão (B1), Bruna Netto (B2), Maria Isabela (I1), Izabela (I2), Loise, Lucas, Vinicius, Carla Carvalho, Luana, Lara, Ayrton, João, Pedro, Marcos, Marcelo, Renan, Alberto, Thiago. Aos dinossauros do Lac (Eduardo e Ingrid). Eduardo meu irmãozinho de laboratório. Renata Jou sempre com suas palavras: "calma Fafis vai dar tudo certo."

À Kathryn, Lorena, Fran, e as meninas de Oxford, que nunca me deixaram eu me sentir sozinha durante os meses estive lá.

À minha irmã por estar sempre me apoiando e me dando força.

Ao Josemar, meu namorado, que estava presente em todos os momentos, que foi junto comigo coletar cada folha de ipê, nos lugares mais variados, que entendeu todos os momentos em que eu precisei estar longe, seja do outro lado da ponte ou do outro lado do oceano.

À Duda e Mari, minhas sobrinhas lindas que nasceram durante o período de doutorado. Obrigada por vocês existirem na minha vida.

À CAPES pelo apoio financeiro no país e uma das bolsas de doutorado sanduíche.

Ao CNPQ pela bolsa de doutorado sanduíche na Universidade de Oxford.

Às meninas da biblioteca, em particular a Ana, que sempre me ajudava quando eu entregava algum livro atrasado.

PS: É claro que em 4 anos de doutorado muitas pessoas me ajudaram e eu gostaria de agradecer a todos, porque um trabalho grande como esse não se faz sozinha. Muitos passaram, alguns se foram outros ficaram, mas é graças a cada um, que as vezes só com um sorriso ou trabalho duro me ajudaram a chegar até aqui.

A todos vocês muito obrigada!!!

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>13</b>
1.1	Objetivos	13
1.2	Princípios da técnica de datação por $^{14}\text{C}$	15
1.3	Produção do $^{14}\text{C}$	16
1.4	O ciclo do carbono	16
1.5	O decaimento radioativo	17
1.6	Variação do $^{14}\text{C}$ na atmosfera	19
1.6.1	Causas naturais da variação de $^{14}\text{C}$ na atmosfera.	20
1.6.1.1	O campo magnético	20
1.6.1.2	A atividade solar	22
1.6.1.3	Dependência do fluxo de raios cósmicos com a altitude	23
1.6.2	Causas antropogênicas da variação de $^{14}\text{C}$ na atmosfera	23
1.6.2.1	Efeito Suess	23
1.6.2.2	Testes nucleares	24
1.6.3	Efeitos específicos que influenciam a datação	24
1.7	Técnica Convencional	27
1.8	A técnica de espectrometria de massa com aceleradores AMS	28
1.9	AMS no Brasil	30
1.10	Determinação da idade de Radiocarbono	31
1.10.1	Definições	31

1.11	Fracionamento Isotópico . . . . .	32
1.12	Calibração das idades . . . . .	35
<b>2</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>38</b>
2.1	Preparação das amostras . . . . .	38
2.1.1	Tratamento físico . . . . .	39
2.1.2	Tratamento químico . . . . .	39
2.1.3	Combustão . . . . .	41
2.1.4	Purificação do CO <sub>2</sub> . . . . .	42
2.1.5	Grafitização . . . . .	43
2.1.6	Métodos para grafitização em AMS . . . . .	43
2.1.6.1	Método de redução por hidrogênio (H <sub>2</sub> ) . . . . .	43
2.1.6.2	Método de redução por Zinco . . . . .	45
2.1.7	Comparação entre os dois métodos de grafitização . . . . .	48
2.2	Contaminação . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Aceleradores</b>	<b>52</b>
3.1	Espectrômetro de massa convencional . . . . .	52
3.2	Aceleradores de partículas . . . . .	54
3.3	Componentes de um acelerador para AMS . . . . .	55
3.3.1	Injetor e fonte de íons . . . . .	55
3.3.2	Imã analisador de massa . . . . .	58
3.3.3	Acelerador . . . . .	58
3.3.4	Stripper . . . . .	58
3.3.5	Imã analisador de Energia . . . . .	58
3.3.6	Sistema de detecção . . . . .	59
3.3.7	Análise dos dados . . . . .	59
3.4	O acelerador UCI . . . . .	60

3.5	O acelerador de Oxford (ORAU)	61
3.6	O Single Stage AMS - SSAMS LAC-UFF	62
<b>4</b>	<b>A Torá</b>	<b>65</b>
4.1	Estudos paleográficos e estilísticos	65
4.2	Composição da Torá	69
4.3	Contaminação	70
4.4	Materiais e métodos	72
4.5	Resultados e discussão	73
<b>5</b>	<b>Cerâmica</b>	<b>76</b>
5.1	Introdução	76
5.2	Produção das cerâmicas	78
5.3	Fontes de Carbono na cerâmica	79
5.4	A cultura Tupinambá	83
5.4.1	Modo de Vida	87
5.4.2	As cerâmicas dos grupos Tupinambá	89
5.5	Resumo dos tratamentos químicos para cerâmica existentes na literatura	91
5.6	Local de estudo	95
5.7	Materiais e métodos	96
5.8	Resultados e discussão	102
5.9	Conclusões	105
<b>6</b>	<b>Osso</b>	<b>106</b>
6.1	Componentes do Osso	106
6.2	Diferença entre extração do colágeno e apatita	108
6.3	Indicativos do estado de preservação do osso	110
6.4	Contaminação amostras de osso	112
6.4.1	Efeitos da contaminação para AMS	113

6.5	Tratamento químico do osso para AMS . . . . .	113
6.6	Materiais e métodos . . . . .	116
6.6.1	Protocolo extração do colágeno . . . . .	117
6.6.2	Protocolo apatita . . . . .	119
6.7	Resultados . . . . .	120
<b>7</b>	<b>Gravuras e quadros</b>	<b>121</b>
7.1	Introdução . . . . .	121
7.2	Constituição dos quadros e gravuras . . . . .	121
7.3	Diferença entre ABA e extração celulose . . . . .	124
7.4	Materias e métodos . . . . .	125
7.5	Resultados . . . . .	128
<b>8</b>	<b>Medidas de radiocarbono em folhas de Ipê no estado do Rio de Janeiro durante 2014 e 2015</b>	<b>132</b>
8.1	Introdução . . . . .	133
8.2	Ipê . . . . .	135
8.3	Área de estudo . . . . .	137
8.4	A quantidade de CO <sub>2</sub> na atmosfera . . . . .	139
8.5	Materiais e métodos . . . . .	141
8.6	Resultados e discussões . . . . .	142
8.7	Conclusões e perspectivas futuras . . . . .	143
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>150</b>

# Lista de Figuras

1.1	Ciclo do Carbono . . . . .	18
1.2	Variação do CO <sub>2</sub> atmosférico nos Hemisférios Norte e Sul (modificado de ( ? ) . . . . .	21
1.3	Esquema do campo geomagnético em torno da Terra. Fonte: (Burr; 2007)	22
1.4	Curva de calibração atmosférica. . . . .	36
1.5	Data calibrada utilizando a curva atmosférica. . . . .	37
2.1	Reator utilizado para o método de redução por zinco . . . . .	44
2.2	Linha de grafitização UCI utilizando o método de redução H <sub>2</sub> /Fe utilizando reatores. . . . .	44
2.3	Linha de vácuo LAC-UFF . . . . .	45
2.4	Tubo de grafitização . . . . .	46
3.1	Esquema Detecção . . . . .	53
3.2	Esquema fonte de íons. Fonte: . . . . .	57
3.3	Tubo acelerador UCI com 2 estágios de aceleração e o <i>stripper</i> entre eles.	61
3.4	O Single stage AMS - SSAMS do LAC-UFF . . . . .	62
3.5	Esquema do acelerados SSAMS do LAC-UFF . . . . .	64
4.1	Exemplo de 3 e 4 colunas por folha. A seta marca a borda da página. . .	67

4.2	Pontos entre palavras coincidem com o sinal massorético sof pasuq. Fragmentos do livro de Gênesis (a) do manuscrito estudado e (b) o velho testamento hebraico editado pela sociedade estrangeira e britânica em 1958. . . . .	68
4.3	Fotos da amostragem da Torá no Museu Nacional da UFRJ . . . . .	72
4.4	Modelo cronológico para o grupo de rolos e a linha com um intervalo de 2 sigmas. Datas modeladas considerando uma fase limitada pela viagem de Dom Pedro II ao Egito. . . . .	75
5.1	Mapa com distribuição dos povos Tupis no Brasil, segundo o modelo de Brochado 1984. . . . .	85
5.2	Mapa com distribuição dos povos Tupis no Brasil, segundo o modelo de Rodrigues. . . . .	86
5.3	Ilustração das malocas. Fonte: Hans Staden. . . . .	88
5.4	Ilustração de um ritual. Fonte: Hans Staden. . . . .	89
5.5	Formas das cerâmicas encontradas no sítio bananeiras, que representam a forma das cerâmicas dos povos Tupinambás. . . . .	90
5.6	Mapa do local de estudo dos sítios onde foram encontradas as cerâmicas, no sudeste do Brasil. . . . .	96
5.7	Foto de miçangas encontradas no sítio Barba Couto. . . . .	97
5.8	Fotos das cerâmicas analisadas: (a) Bananeiras; (b) Barba Couto; (c) Grande do Una (d) Serrano (e) Morro Grande. . . . .	98
5.9	Resultado das análises de PXRF . . . . .	104
6.1	Foto dos ultrafiltros utilizados. . . . .	115
6.2	Foto da amostra de osso encontrada no sítio bananeiras dentro de uma urna funerária de material cerâmico. . . . .	117
6.3	Foto da amostra de osso durante o procedimento de ultrafiltração. . . . .	119

7.1	Composição da madeira . . . . .	122
7.2	Composição da madeira . . . . .	123
7.3	Foto da gravura Hans Burgkmair ,1473 – 1531. . . . .	125
7.4	Foto das amostras durante o tratamento químico. . . . .	127
7.5	Data modelada . . . . .	129
7.6	Amostra 15P41A01 . . . . .	129
7.7	Amostra 15P41A01A . . . . .	130
7.8	Amostra 15P41A03 . . . . .	130
7.9	Amostra 15P41A03A . . . . .	131
7.10	Idade modelada . . . . .	131
8.1	Foto do epê amarelo florido. . . . .	136
8.2	Mapa do Rio de Janeiro. Fonte:TurisRio. . . . .	137
8.3	A curva vermelha no gráfico é o CO <sub>2</sub> a curva preta representa a sazonalidade. Fonte: NOAA. . . . .	139
8.4	Composição por setor do consumo de derivados do petróleo. Fonte: BEN (Balanço energético Nacional) 2014 – ano base 2013. . . . .	140
8.5	Reprodução do mapa da $\Delta^{14}\text{C}$ com o uso do software ArcMap in ESRI company (Park et al. 2013) . . . . .	143
8.6	Mapa do Rio de Janeiro com $\Delta^{14}\text{C}$ comparado com o mapa de densidade populacional. Fonte: IBGE. . . . .	144

# Lista de Tabelas

2.1	Influência da contaminação sobre a idade real da amostra. . . . .	50
4.1	Resultados das idades dos rolos da Torá. . . . .	74
5.1	Resultados das datações realizadas no LAC-UFF e em ORAU. IRMS $\delta^{13}\text{C}$ (‰) foi analisado em ORAU. . . . .	103
6.1	Resultados amostras de osso. . . . .	120
7.1	Resultados das amostras extraídas da gravura . . . . .	128
8.1	Resultados das análises das folhas coletadas em 2014 e 2015. . . . .	148

# Resumo

A técnica de AMS desenvolvida na década de 70 possibilitou a datação de amostras em quantidades muito menores em comparação com a análise radiométrica desenvolvida por Libby.

Assim, tornou-se possível a datação de materiais pequenos, como foraminíferos, obras de arte, como gravuras e quadros, peças sagradas, como pergaminhos, ou até mesmo material como osso, por vezes encontrado em estado degradado não restando muito material para a datação.

Há ainda uma preocupação com as consequências climáticas a partir das atividades antropogênicas que têm cada vez mais aumentado a concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. Entender esses fenômenos hoje é uma forma de modelar o futuro e encontrar alternativas para diminuir esses níveis de concentração na atmosfera.

Para estudos como esses é necessário compreender os procedimentos envolvidos para a análise de cada material. Neste contexto, buscou-se a variedade dos métodos de preparação utilizados na separação química de compostos específicos para a datação.

Neste trabalho serão apresentados os procedimentos necessários para variados materiais, como pergaminho, cerâmica, ossos, gravuras e um estudo realizado analisando folhas de ipê utilizando o carbono 14 como traçador.

# Abstract

The AMS technique developed in the 70s allowed dating samples in quantities smaller than radiometric analysis developed by Libby.

Therefore, it became possible dating of small materials such as foraminifera, works of Art, such as pictures and paintings, holy pieces such as parchments, or even materials such as bone, sometimes found in a degraded state not leaving much material for radiocarbon dating.

There is still a concern with climate consequences from anthropogenic activities have increased the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere. Understanding these phenomena is now a way to shape the future and find alternatives to reduce these levels of concentration in the atmosphere.

For such studies it is necessary to understand the procedures involved for the analysis of each material. In this context, a variety of preparation methods aiming the chemical separation of specific compounds for radiocarbon dating was employed.

This work will be presented the necessary procedures for various materials such as parchment, ceramics, bones, prints and a study analyzing leaves of ipe using carbon 14 as a tracer.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Objetivos

Desde quando foi desenvolvida, a técnica de datação por radiocarbono, tem sido uma ferramenta muito importante e muito utilizada por arqueólogos e pesquisadores em diferentes áreas das ciências ambientais. Esta técnica possibilita relacionar eventos ocorridos através da cronologia, entender o passado, prever e modelar o que poderá acontecer no futuro.

Qualquer previsão de clima futuro depende, por exemplo, do conhecimento exato do efeito estufa, das concentrações de gases na atmosfera atual. Isto implica na necessidade de compreender quantitativamente a geofísica natural e os ciclos bioquímicos, incluindo as perturbações importantes de impacto humano.

Para melhorar os conhecimentos dos processos naturais e antrópicos que determinam a distribuição e troca de carbono entre os reservatórios, a fim de conceber estratégias adequadas para gestão do ambiente global deve-se investigar a extensão das causas de episódios passados de mudanças climáticas e relacionar com idades do calendário.

Nesse sentido, o Laboratório de Radiocarbono da Universidade Federal Fluminense (LAC-UFF) foi instalado em 2009 com o objetivo de realizar medições de concentração de radiocarbono através da Espectrometria de Massa com Aceleradores. Em 2012 foi

instalado no Instituto de Física um sistema de acelerador de estágio único produzido pela National Electrostatics Corporation dedicado à medição de radiocarbono. Atualmente, o LAC-UFF é o único laboratório em toda a América Latina apto a realizar todo o processo de preparação de amostras, desde o tratamento químico, conversão para dióxido de carbono, até a grafitação e medição. São analisadas amostras de diferentes materiais como conchas, otólitos, foraminíferos, madeira, carvão, turfa, sementes e sedimento, de projetos em colaboração com pesquisadores nas áreas de arqueologia, geologia marinha, geoquímica, e ciências ambientais em geral. Cada material necessita de uma preparação específica de modo a isolar a fração de interesse. Alguns estudos dependem da análise de outros tipos de material, como ossos, pólen ou águas, cuja preparação requer procedimentos mais complicados. Buscou-se ampliar a variedade dos métodos de preparação utilizados na separação química de compostos específicos para a datação, como no caso do colágeno dos ossos, pergaminho, cerâmica, quadros, gravuras e folhas.

O presente projeto foi relacionado a vários tipos de materiais, cujos protocolos de preparação serão implementados no laboratório da UFF. Cada um dos estudos realizados visa resultados científicos em diferentes áreas de aplicação.

Este projeto se justifica pela grande demanda no Brasil e na América Latina de pesquisas que promovam o melhor entendimento do ambiente presente e passado e da ocupação humana, possibilitando a compreensão de variações climáticas, que hoje afetam todo o planeta.

A fim de utilizar o radiocarbono como uma ferramenta para datação, é necessário entender o ciclo do carbono, desde a sua produção na atmosfera superior, e incorporação nos diferentes reservatórios e nas amostras, bem como compreender os efeitos de contaminações e outras interferências naturais e antropogênicas que afetam o resultado da datação. Assim, esse capítulo tem o objetivo de abordar cada um desses efeitos.

## 1.2 Princípios da técnica de datação por $^{14}\text{C}$

A datação por radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) foi proposta e desenvolvida por Willard F. Libby e uma equipe de cientistas da universidade de Chicago, no final da década de 40 (Libby et al.; 1949). A análise radiométrica tem como base a medida do decaimento radioativo do  $^{14}\text{C}$ , cuja meia vida é  $5730 \pm 40$  anos (Godwin; 1962). Libby determinou idades de alguns materiais através da técnica de contagem, medindo a radioatividade de carbono diretamente, utilizando um contador Geiger (Libby; 1961).

A análise de radiocarbono pode ser utilizada não apenas para a datação de processos ocorridos até 50 mil anos atrás, com base no decaimento do radiocarbono, mas também na determinação da presença do carbono 14 como marcador, seja adicionado ao material, ou aquele presente na atmosfera em razão de testes nucleares.

Os traçadores radioativos são usados em pequenas quantidades, e como eles emitem radiação, o seu deslocamento pode ser “acompanhado” ou rastreado através de detectores. O  $^{14}\text{C}$  vem sendo utilizado, como traçador radioativo, na área de medicina, por exemplo, em testes respiratórios com uréia. A uréia marcada com pequenas quantidades de  $^{14}\text{C}$  é fornecida ao paciente. No caso de alguma infecção a enzima uréase quebrará a uréia em amônia e  $\text{CO}_2$  marcado com o carbono 14 e que pode ser detectado através da radiação emitida (?). O  $^{14}\text{C}$  pode ser usado como traçador para determinar o tempo de reposição da matéria orgânica do solo (?)(?), para estudar as taxas de misturas globais dos oceanos (?), (?), para determinar a fração biogênica de polímeros (?) ou ainda, como será visto neste trabalho de tese, o  $^{14}\text{C}$  pode ser utilizado para monitorar a queima de combustíveis fósseis em regiões de alta densidade populacional.

### 1.3 Produção do $^{14}\text{C}$

A todo instante, raios cósmicos penetram a atmosfera terrestre e colidem com átomos na atmosfera e formando raios cósmicos secundários, como nêutrons altamente energéticos. Esses nêutrons energizados colidem com átomos  $^{14}\text{N}$  que compõem em grande parte a atmosfera e formam o  $^{14}\text{C}$  radioativo através da seguinte equação:



O radiocarbono é um dos muitos isótopos cosmogênicos produzidos continuamente na atmosfera superior. É também produzido na litosfera e hidrosfera, mas em quantidades insignificantes.

A produção média global de  $^{14}\text{C}$  é aproximadamente  $2 \text{ átomos/cm}^{-2}/\text{s}^{-1}$  e a maior parte dessa produção é na atmosfera (Korff e Mendell; 1980). Essa produção varia devido ao fluxo de prótons de raios cósmicos primários não ser constante. Os raios cósmicos galácticos são compostos principalmente de prótons de alta energia. Embora o fluxo de raios cósmicos tenha sido constante durante milhões de anos, ele é modulado pelo campo magnético da Terra e pelo campo magnético do Sol, produzindo variações temporais. Esta variabilidade afeta o número de nêutrons secundários, e, conseqüentemente, a produção de  $^{14}\text{C}$ .

### 1.4 O ciclo do carbono

Uma vez produzido o radiocarbono na atmosfera superior, ele forma  $^{14}\text{CO}$ , que é depois oxidado para  $^{14}\text{CO}_2$  numa reação envolvendo o radical livre OH.

Átomos de  $^{14}\text{C}$  reagem com Oxigênio, também presente na atmosfera e formam moléculas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). O  $\text{CO}_2$  é assimilado pelas plantas através da

fotossíntese, e assim, a concentração de  $^{14}\text{C}$  permanece em equilíbrio com a atmosfera se mistura aos isótopos estáveis e entra no ciclo global do carbono, sendo consumido pelos seres vivos ao longo de sua existência.

Existem de forma natural, na Terra, três isótopos de carbono. A maior parte deste é composto pelos isótopos estáveis, o  $^{12}\text{C}$  é o mais abundante (98.9 %),  $^{13}\text{C}$  (1,1 %). O  $^{14}\text{C}$ , radioativo, que decai naturalmente emitindo radiação  $\beta^-$ , está presente na Terra numa proporção de 1 para cada  $10^{12}$  átomos.

O radiocarbono formado na atmosfera se dissolve nos oceanos na forma de dióxido de carbono é assimilado pelas plantas através da fotossíntese e entra na cadeia alimentar. Assim, a quantidade de carbono 14 em qualquer ser vivo que esteja vivo é aproximadamente igual àquela do ambiente que a cerca pois ele está em constante troca de  $^{14}\text{C}$ , permanecendo em equilíbrio isotópico. O processo de absorção do  $\text{CO}_2$  pelos diferentes organismos gera um fracionamento isotópico devido à preferência, nas reações químicas, por um isótopo ou outro.

Quando o organismo morre, cessam as trocas de carbono com o meio ambiente e ele se torna um reservatório fechado. Sua atividade inicial está em equilíbrio com a atmosfera e todas as perdas são devidas ao decaimento. Assim, através dessa quantidade que permanece no organismo, pode-se estabelecer a data da morte do indivíduo. Isto é a base do método de datação de radiocarbono.

A atmosfera, os oceanos e a biosfera são reservatórios de radiocarbono de concentrações variadas.

## 1.5 O decaimento radioativo

Como todos os processos de decaimento radioativo, este é um processo aleatório, o que pode acontecer a qualquer momento a partir da formação de radioisótopo, no presente caso o radiocarbono.

A datação de radiocarbono é baseada na taxa de decaimento do  $^{14}\text{C}$  que decai ex-

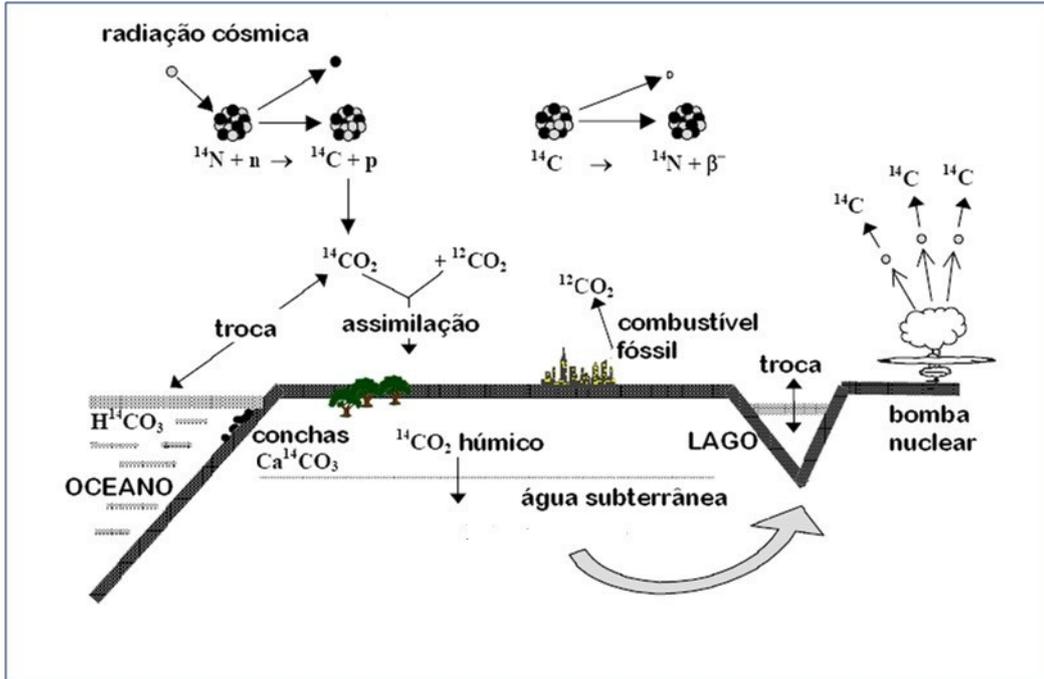


Figura 1.1: Ciclo do Carbono

ponencialmente. No núcleo do carbono-14, um nêutron se desintegra produzindo um próton com emissão de uma partícula beta. A desintegração a origem a um átomo de nitrogênio-14:



A taxa de decaimento de um núcleo radioativo é dado por:

$$-dN = \lambda N dt \quad (1.3)$$

Onde  $N$  é o número de núcleos que decaem por unidade de tempo, sendo esse valor proporcional ao número total ( $N$ ) de núcleos radioativos,  $\lambda$ , chamada de constante de decaimento e característica de cada radioisótopo.  $\lambda$  é a probabilidade por unidade de

tempo de que um dos núcleos decaia. O sinal negativo é devido ao número total de núcleos que diminuem com o tempo devido ao decaimento.

A solução da equação 1.1 é:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.4)$$

onde  $N_0$  é o número de núcleos no instante  $t = 0$ .

A idade do organismo pode ser determinada através da atividade residual da amostras, dada pela equação:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t} \quad ; \quad C(t) = C_0 e^{-\lambda t} \quad (1.5)$$

Onde  $t$  é o tempo passado desde o tempo inicial. A atividade  $A$  é dada pela taxa de decaimento.

A meia-vida é definida como o tempo necessário para que o núcleo radioativo reduza à metade do valor inicial.

A idade da amostra é calculada em relação a sua atividade ou concentração inicial, da seguinte maneira:

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{A(t)}{A_0} \right) = -\frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{C(t)}{C_0} \right) \quad (1.6)$$

## 1.6 Variação do $^{14}\text{C}$ na atmosfera

A concentração de radiocarbono na atmosfera em um dado instante de tempo depende de vários fatores, tais como, a intensidade do campo geomagnético e a atividade

solar, que influenciam a produção de  $^{14}\text{C}$  e sua absorção ou liberação pela Terra para os reservatórios de carbono, particularmente do oceano.

As variações de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera foram descobertas por (de Vries; 1958). As causas dessa variação podem ser naturais ou antropogênicas e serão discutidas a seguir.

### 1.6.1 Causas naturais da variação de $^{14}\text{C}$ na atmosfera.

Como visto anteriormente, a produção do  $^{14}\text{C}$  depende do fluxo de raios cósmicos, que é composto principalmente de prótons de altas energias. O fluxo de raios cósmicos é modulado pelo campo magnético, produzindo variações temporais.

Esta variabilidade temporal influencia o número de nêutrons térmicos secundários produzidos por reações nucleares entre raios cósmicos e moléculas atmosféricas. Quanto menor o fluxo de raios cósmicos, menor é a produção do  $^{14}\text{C}$ .

Depois que o radiocarbono é produzido na atmosfera, ele ainda está sujeito a variações temporais associados com o transporte e a troca de carbono entre os diversos reservatórios de carbono.

Alguns pesquisadores têm medido atividades de amostras de madeira dos hemisférios norte e sul e têm constatado uma diferença fixa entre os hemisférios. O valor dessa diferença é de  $56 \pm 24$  anos que permanece praticamente constante(?).

Essa diferença é devida à maior porção de oceano que se encontra no Hemisfério Sul. Essa maior área de interação entre o oceano e a atmosfera resulta em uma menor atividade de carbono 14 para em relação ao Hemisfério Norte, já que o oceano é constituído por carbonatos antigos dissolvidos na água e torna esse ambiente empobrecido em  $^{14}\text{C}$ .

#### 1.6.1.1 O campo magnético

O campo geomagnético (campo magnético da Terra), influencia diretamente a produção de carbono 14 na atmosfera, pois qualquer partícula carregada que esteja sob a

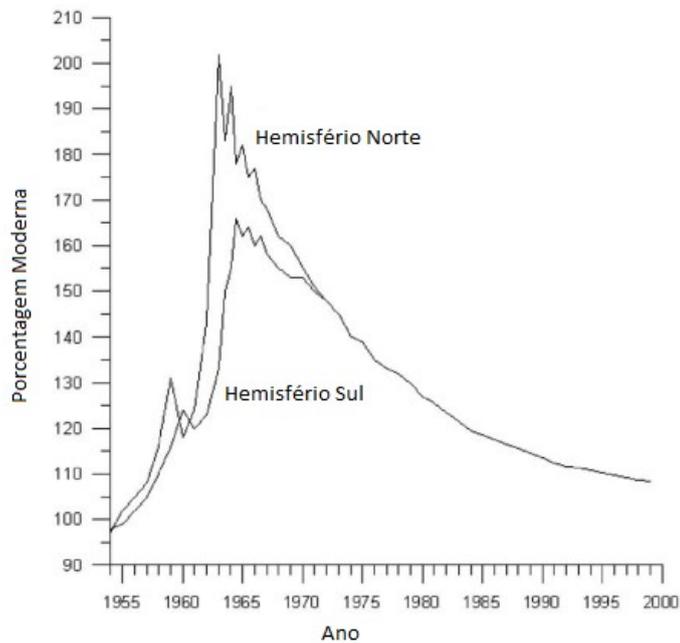


Figura 1.2: Variação do CO2 atmosférico nos Hemisférios Norte e Sul (modificado de (?))

ação de um campo magnético sofre uma deflexão na sua trajetória, segundo a equação:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (1.7)$$

Segundo a equação (1.7) a força magnética será máxima quando as direções da velocidade e do campo magnético forem perpendiculares entre si e isso acontece com maior frequência nos trópicos.

O campo da Terra também blindava a radiação que vem do Sol. A blindagem é maior no equador, sendo assim, a taxa de produção de  $^{14}\text{C}$  é maior nos polos, em função da interação da radiação cósmica com o campo geomagnético, pois o fluxo de raios cósmicos é maior nos polos.

Nos polos a velocidade das partículas presentes nos raios cósmicos é paralela à direção do campo magnético, segundo a equação (1.7) a força magnética é nula nesse

caso e não tem deflexão das partículas, por esse motivo a produção de  $^{14}\text{C}$  é maior nos polos, como pode ser visto na figura 1.2.

O campo do Sol também desvia a quantidade de radiação que chegaria a Terra.

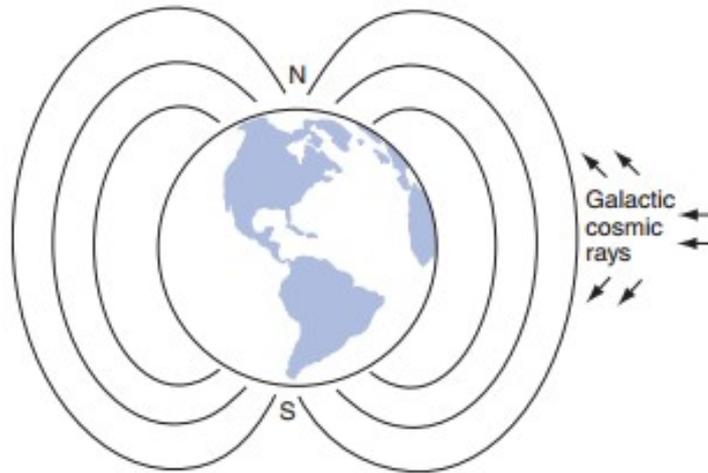


Figura 1.3: Esquema do campo geomagnético em torno da Terra. Fonte: (Burr; 2007)

#### 1.6.1.2 A atividade solar

O interior do sistema solar é formado por partículas carregadas que geram um campo magnético, capaz de defletir a trajetória das partículas carregadas provenientes da radiação cósmica galáctica. Assim, a atividade solar está anti-correlacionada com a produção de  $^{14}\text{C}$ . Quando o Sol está mais ativo, a Terra recebe menos partículas galácticas, logo a produção do  $^{14}\text{C}$  é menor. A atividade Solar pode ser monitorada com base na observação de manchas solares, regiões relativamente mais frias da superfície do Sol e caracterizadas por uma intensa atividade magnética (Burr; 2007). A cada 11 anos a heliosfera inverte sua polaridade, caracterizando um ciclo do Sol.

Tempestade Solar é uma explosão de partículas que ocorre na superfície do Sol. Algumas partículas, provenientes dessa explosão quando chegam na atmosfera da Terra produzem neutros secundários e isso aumenta a produção de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera.

### 1.6.1.3 Dependência do fluxo de raios cósmicos com a altitude

No topo da atmosfera os raios cósmicos incidentes são majoritariamente prótons com energias em torno de GeV. Como esses prótons interagem com moléculas na atmosfera, e vão perdendo energia à medida que perdem altitude. A taxa de produção de núclídeos cosmogênicos diminui na superfície da Terra. Assim, quanto maior a altitude, maior a produção de  $^{14}\text{C}$  (Muzikar et.al, 2003).

## 1.6.2 Causas antropogênicas da variação de $^{14}\text{C}$ na atmosfera

Desde meados do século 19, a concentração de carbono 14 na atmosfera tem sido alterada progressiva e significativamente pela atividade humana. Começando com a queima de combustíveis fósseis com o início da era industrial, efeito conhecido como efeito Suess, que dilui a quantidade de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera e depois com os testes nucleares, que, ao contrário do efeito Suess, produziram  $^{14}\text{C}$  artificial na atmosfera aumentando sua quantidade, efeito esse conhecido como efeito da bomba.

### 1.6.2.1 Efeito Suess

O efeito Suess, nome dado, em homenagem a Hans Suess 1955, que foi o primeiro pesquisador a reportar este fenômeno, é o efeito de diluição do sinal de  $^{14}\text{C}$  devido à queima de combustíveis fósseis.

Durante a revolução industrial, principalmente, em meados do século XIX, a queima de combustíveis fósseis (carvão e petróleo), que são produtos que já não contém carbono 14 em sua composição, resultaram na grande emissão de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, mas como essas substâncias são de idade geológica, ou seja, são pobres em  $^{14}\text{C}$ , houve uma diluição da concentração de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera. O sinal de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera foi diluído de cerca de 2% (Burr; 2007) e esse efeito industrial foi descoberto por Hans Suess.

O efeito Suess é mais notório em regiões industrializadas, como, por exemplo, na região de Los Angeles, com grandes áreas urbanizadas. Continuadamente, efeitos da

queima de combustíveis fósseis (combustão de carvão, gás natural e principalmente gasolina), vem aumentando a quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera (Djuricin et al.; 2012). A liberação, em escala industrial, de CO<sub>2</sub> derivado de combustíveis fósseis pode ter um grande efeito local, como, por exemplo, uma redução de 4,4 % na concentração atmosférica na proporção de radiocarbono relatado na Polônia devido à utilização do carvão como combustível (? ).

### 1.6.2.2 Testes nucleares

Os testes nucleares, por sua vez, causam o efeito contrário do efeito Suess. Entre os anos de 1950 e 1960, esses testes geraram nêutrons em excesso na atmosfera, criando carbono 14 artificial. Os testes nucleares encerraram com o tratado de 1960, que proibia os testes, mas a esta altura a quantidade de radiocarbono na atmosfera já tinha quase duplicado. Essa concentração vem decrescendo, devido à incorporação do carbono <sup>14</sup>C pelo ambiente. Esse aumento repentino na concentração de <sup>14</sup>C é conhecido como o pico da bomba.

Esse pico é deslocado temporalmente e ligeiramente menos intenso para o Hemisfério Sul, pois os testes ocorreram no Hemisfério Norte. O nível de carbono 14 atingiu um pico em 1963 no Hemisfério Norte e em 1965 no Hemisfério Sul.

Estudo foram realizados, desde então, para ajudar a entender a absorção de CO<sub>2</sub> pelo oceano e pela biosfera terrestre, utilizando o pico da bomba.

## 1.6.3 Efeitos específicos que influenciam a datação

### Efeito da madeira velha

Apesar do carvão e madeira serem a fonte mais frequente de informação cronológica, as amostras de carvão podem ser afetadas pelo efeito da madeira velha (McFadgen et al.; 1982).

O tempo do crescimento de um organismo refere-se ao seu crescimento total e o período de troca com a biosfera. O tempo de crescimento de uma amostra afeta a

maneira em que a idade de radiocarbono é convertida em anos. O tempo de crescimento de uma madeira, por exemplo, depende do número de anéis considerados na datação por radiocarbono. Contudo, os fragmentos de carvão vegetal têm um tempo de crescimento que não pode ser quantificado.

Como já foi explicado, uma das suposições da datação por  $^{14}\text{C}$  é que o momento da morte do organismo também é o momento em que o mesmo para de trocar carbono com o meio ambiente. No caso de uma árvore, a idade da casca marca o momento em que a árvore é cortada, quando cessam as trocas de carbono, a idade dos demais anéis será maior.

Ao datar um pedaço de madeira ou carvão vegetal por  $^{14}\text{C}$ , o que está sendo datado é o ano do crescimento do anel de árvore de quando o organismo estava vivo e não o ano do contexto arqueológico, quando a madeira foi usada para fazer uma fogueira, por exemplo, ou tenha sido reutilizada para outros fins. Sendo assim, se o carvão usado for um pedaço de árvore do centro a datação será muito mais antiga do que o evento associado.

Qualquer amostra de carvão vegetal ou madeira que é datada por radiocarbono terá uma idade aparente, a qual poderá resultar em erros de até centenas de anos, a menos que espécies jovens de árvores ou galhos e cascas sejam selecionados para a análise.

O problema da “madeira antiga” deve ser levado em consideração para evitar conclusões erradas ao associar as datações dos materiais encontrados a eventos e contextos arqueológicos.

Levar em conta processos culturais e não culturais (Schiffer; 1986) datar espécies e de depósitos arqueológicos. Os processos de depósito têm que ser levados em conta nos procedimentos de calibração.

Warner 1990 sugere um ajuste para esse efeito da madeira velha que é relacionado com a localização e tipo da árvore, pois é sabido que um carvalho, por exemplo tem uma média de idade de 400 anos, enquanto uma bétula chega apenas a 50 anos.

O efeito é 1/3 desta porque a idade média de um disco curricular de madeira com uma espessura uniforme de anéis de árvore é 2/3 do total da idade.

Estudos antracológicos podem ajudar num ajuste para esse efeito, mas ainda não tem um ajuste utilizado para corrigir o efeito da madeira velha (? ).

### **O efeito reservatório marinho**

O radiocarbono na atmosfera se encontra em equilíbrio dinâmico com a superfície dos oceanos devido às trocas através da superfície da água. No entanto, enquanto que na atmosfera o CO<sub>2</sub> se mistura rapidamente, em períodos de tempo da ordem de semanas, no reservatório de carbono composto pelos oceanos, o trânsito é muito mais lento. Além disso, abundância de carbonatos antigos dissolvidos na água, faz com que as idades de amostras provenientes dos oceanos sejam aparentemente mais antigas.

Nos oceanos, massas de água mais profundas apresentam uma quantidade menor de <sup>14</sup>C em relação a águas superficiais. Isso ocorre por que o <sup>14</sup>C demora a chegar no fundo dos oceanos e, em regiões de ressurgências, que consiste na subida de águas profundas, geralmente mais frias, para a superfície dos oceanos, essas massas de água diluem a quantidade de <sup>14</sup>C presente. A dissolução de carbonatos antigos e a menor velocidade de troca de gás carbônico no oceano causa uma idade aparentemente mais antiga do que uma amostra de carbonato encontrada em sua superfície. Essa diferença é de 405 ± 22 anos de radiocarbono (Hughen et al.; 2004) (Macario et al.; 2015b). Esse valor deve ser corrigido para todas as amostras marinhas, caso essa correção não seja feita, a amostra marinha medida na superfície do oceano terá uma idade aparentemente mais velha de aproximadamente 400 anos, se comparada com uma amostra da superfície atmosférica.

O empobrecimento da concentração de <sup>14</sup>C do oceano em relação à atmosfera é conhecido como efeito reservatório marinho e está refletida nas curvas de calibração.

## O efeito reservatório marinho local

O efeito reservatório marinho não é o mesmo em todos os locais. O fenômeno de ressurgência, clima e circulação oceânica devem ser levados em conta (Gordon et al.; 1992) (Ascough et al.; 2005), pois esses fenômenos influenciam o valor do efeito de reservatório marinho em cada localidade.

As variações locais do efeito de reservatório marinho, delta R, definido por (? ), como a diferença entre a idade convencional  $^{14}\text{C}$  da superfície oceânica regional e a idade  $^{14}\text{C}$  da superfície oceânica “global”, tem sido calculada por vários pesquisadores (citar ref, cuba, Maikel). No Brasil tem poucos cálculos de delta R, em algumas regiões (Angulo et al.; 2005). Pesquisadores da Universidade Federal Fluminense têm calculado recentemente valores de delta R para a costa do Brasil. (? ).

Para a datação de radiocarbono, todos esses efeitos, sejam os antropogênicos, naturais ou efeito de reservatório marinho, devem ser levados em conta em cada contexto no resultado final.

Muitos estudos vem sendo realizados para avaliar a variação local na concentração de radiocarbono oceânica, e estão elencados no banco de dados de reservatório marinho CHRONO (<http://calib.qub.ac.uk/marine/>), que permite a correção deste efeito (? ).

## 1.7 Técnica Convencional

Como o  $^{14}\text{C}$  decai por  $\beta_-$  de energia máxima  $E_{max} = 156\text{KeV}$  a chamada técnica convencional é o método radiométrico que depende do decaimento do  $^{14}\text{C}$  ao longo do tempo, pois medem a radiação beta emitida pela amostra. Para exemplificar esta técnica será discutido brevemente alguns detalhes sobre a técnica de cintilação líquida e contagem proporcional do gás.

No método de contagem proporcional do gás, a amostra é convertida em  $\text{CO}_2$  e em seguida é feita a contagem de partículas beta emitidas, através de um contador Geiger.

No método de datação por cintilação líquida, após realização de tratamentos físicos e químicos para isolar o carbono de interesse, as amostras são oxidadas a  $\text{CO}_2$ , são reduzidas a carbeto de Lítio ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ) e em seguida convertida a benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). O benzeno é misturado a um material fluorescente e colocada em um contador de cintilação líquida para medir a atividade da amostra.

A atividade de radiocarbono pode ser determinada, contando a taxa de emissão de partículas beta. Nesta técnica, o tempo de aquisição está diretamente relacionado com o tempo de decaimento e com a quantidade de material disponível, podendo levar horas.

Para atingir uma boa precisão é necessário um tempo de contagem grande e uma grande quantidade de material. No caso do  $^{14}\text{C}$ , cuja meia-vida é de 5730 anos, para um 1g de material é necessário medir a atividade da amostra durante 12 horas para obter uma contagem de 10.000 eventos, alcançando 1% de precisão. Para elementos de meia-vida superiores à do  $^{14}\text{C}$  seria necessário um tempo maior para a medição da atividade, não sendo possível medir por essa técnica.

## 1.8 A técnica de espectrometria de massa com aceleradores AMS

A técnica de AMS se baseia na medida do número de átomos de  $^{14}\text{C}$  em relação ao  $^{13}\text{C}$  ou  $^{12}\text{C}$ .

Em abril de 1977, Richard Muller, durante a realização de pesquisas no laboratório de Lawrence, verificou que, usando um ciclotron de energia elevada, com um espectrômetro de massa poderia acelerar partículas radioativas a uma energia onde as interferências de fundo poderiam ser separadas (? ).

Essa descoberta resultou no subsequente uso do AMS como um recurso para datação por radiocarbono, isolando isótopos de  $^{14}\text{C}$  utilizando níveis de energia que eliminam

interferências com outros isótopos e átomos presentes. A técnica de AMS combina o uso de um acelerador com um espectrômetro de massa. A diferença do AMS para o espectrômetro convencional é que o AMS consegue fazer a separação de um isótopo raro de um isótopo mais abundante, como é o caso do  $^{14}\text{C}$ , que é um isótopo que existe na atmosfera em pequena quantidade. Essa técnica melhora a estatística e permite a datação de amostras pequenas ou raras como obras de arte ou peças sagradas, o que antes não era possível, pois a técnica é destrutiva, além de permitir a contagem direta dos átomos de carbono, o tempo de contagem se reduziu a minutos e a quantidade de material se reduziu a miligramas.

Devido à grande sensibilidade da técnica e ao tamanho reduzido das amostras, no processo de preparação qualquer átomo de carbono que não seja contemporâneo à amostra é considerado contaminante, em razão disto tanto o tratamento físico quanto químico devem ser muito cautelosos. Todos os equipamentos e materiais de consumo devem ser livres de contaminação.

Para que somente o carbono original faça parte da datação é necessário realizar tratamentos químicos e físicos. Afim de desprezar átomos de carbono que tenham aderido a amostra e cuja idade não represente sua idade real, outros materiais que tenham aderido à amostra ao longo do tempo ou frações da própria amostra que podem interferir no resultado. Os materiais provenientes de sítios arqueológicos, por exemplo, são normalmente encontrados enterrados com outros materiais que podem ter afetado a quantidade de  $^{14}\text{C}$  original. Qualquer material contendo carbono que entre em contato com uma amostra é considerado um contaminante.

Não existe um método padrão para pré-tratamento aplicável a todas as amostras para datação por radiocarbono. O método de pré-tratamento empregado depende do tipo de amostra e dos possíveis contaminantes. Por isso devem ser conhecidas as condições ambientais e técnicas de preservação utilizadas na amostra antes da sua análise (Macario et al.; 2003).

Para serem colocadas no acelerador as amostras devem ser convertidas à grafite, para isso as amostras passam por tratamentos químicos para que a amostra seja convertida a  $\text{CO}_2$  e em então à grafite, esses tratamentos se distinguem para diferentes tipos de amostras.

As amostras podem ser divididas em amostras inorgânicas e orgânicas. As amostras inorgânicas são reduzidas à dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) por hidrólise com adição de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e as amostras orgânicas através da combustão usando tubos de quartzo, maiores detalhes podem ser verificados em (Oliveira 2012).

## 1.9 AMS no Brasil

No Brasil a técnica de AMS vem sido desenvolvida a partir de trabalhos de Santos et al. (ref) técnica desenvolvida na Universidade de São Paulo, tentando adaptação do acelerador tandem para a técnica de datação. Programa Brasileiro de AMS.

Em 2009, foi instalado no instituto de Física da UFF o Laboratório de Radiocarbono LAC-UFF capaz de realizar todo o tratamento químico das amostras até a conversão à grafite utilizando o método de redução por zinco como proposto por (?) e descrito em (?).

Até a instalação do acelerador, as amostras eram enviadas na forma de grafite para serem medidas em laboratórios fora do Brasil. Isso já reduzia muito o valor da medição das amostras.

Em 2012, foi instalado também no instituto de Física da UFF, um acelerador de partículas, compacto e capaz de realizar medidas para  $^{14}\text{C}$ . O acelerador de partículas é um single stage, potencial de 250kV. Mais detalhes sobre este sistema acelerador serão vistos no capítulo 3 e pode ser visto também e(Oliveira 2012) e (?).

Até o presente momento, o LAC-UFF é o único laboratório de radiocarbono no Brasil e em toda a América do Sul capaz de manipular as amostras desde o tratamento químico à conversão a grafite e medidas no acelerador, o que permite que toda a datação

de  $^{14}\text{C}$  seja realizada no instituto de Física da UFF.

Esse é um marco importante, e com aplicabilidade em várias áreas de pesquisa, pois permite que a pesquisa no Brasil seja ... Possibilitando datações de sítios arqueológicos, o melhor entendimento ....

A datação se torna mais barata do que enviar para fora do Brasil, permitindo a datação de mais amostras de um mesmo sítio arqueológico e melhorando a pesquisa desenvolvida no país.

## 1.10 Determinação da idade de Radiocarbono

A medição da idade de radiocarbono se dá através da determinação das razões isotópicas  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , esta última razão sendo normalmente expressa em termos de  $\delta^{13}\text{C}$ . A razão para a medição de ambos os isótopos estáveis é corrigir qualquer fracionamento dependente de massa que tenha ocorrido. Este valor da idade é comparado com a atividade presente em amostras modernas e amostras de fundo.

Algumas definições para reportar a idade de radiocarbono de cada amostra são necessárias para manter um padrão e permitir uma intercomparação entre laboratórios. Para isso Stuiver e Polach reportaram em 1977, com base no que foi decidido pela comunidade de radiocarbono, algumas definições que devem ser seguidas por todos pesquisadores ao expressar uma data de radiocarbono.

### 1.10.1 Definições

Para a determinação das idades é necessário fazer algumas considerações:

1. O presente ano para a datação de carbono 14 é 1950 ano domini AD.
2. Assume-se que a meia-vida ( $t_{1/2}$ ) de radiocarbono é 5.568 anos (a meia-vida de Libby). A vida média ( $\tau$ ) é portanto considerada 8.033 anos.
3. Assume-se que a quantidade de radiocarbono na atmosfera é constante e conhe-

cida.

4. As Medições de radiocarbono são corrigidas para o fracionamento isotópico, ajustando a atividade medida, ou razão dos isótopos de carbono para  $\delta^{13}\text{C} = -25\%$ .

5. O uso do ácido oxálico (direta ou indiretamente) como um padrão.

Mesmo sabendo que os itens 2 e 3 não são verdadeiros, pois é sabido que a meia-vida do  $^{14}\text{C}$  é 5730 anos e a quantidade de  $^{14}\text{C}$  não é constante na atmosfera, essas definições foram tomadas em um encontro da comunidade de Radiocarbono para que todos os laboratórios sigam as mesmas definições ao calcular uma idade de radiocarbono, e assim, os resultados possam ser comparados.

Esse ano foi escolhido para homenagear a publicação das primeiras datações calculadas de dezembro de 1949. O ano de 1950 é considerado o ano 0 AP (antes do presente) e é considerado o presente. O valor da concentração atmosférica de carbono 14 referente a este ano foi definido, com base no valor determinado para amostra de madeira pré-industrial.

## 1.11 Fracionamento Isotópico

O fracionamento isotópico permite que os organismos estejam em equilíbrio com o meio ambiente sem que eles tenham a mesma concentração isotópica.

(Craig; 1953), foi o primeiro a identificar que certos processos biogeoquímicos alteram o equilíbrio entre os isótopos de carbono. Determinados organismos preferem incorporar  $^{14}\text{C}$  em detrimento do  $^{12}\text{C}$  ou  $^{13}\text{C}$ , ou vice-versa. É necessário corrigir o fracionamento isotópico, porque diferentes materiais absorvem mais ou menos  $^{14}\text{C}$ . Os isótopos de carbono sofrem fracionamento no momento de incorporação do  $\text{CO}_2$ .

O fracionamento isotópico dos isótopos estáveis,  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  refere-se às variações nas razões de isótopos de carbono, como resultados de processos bioquímicos naturais em função da sua massa atômica.

O fracionamento altera a razão  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ , sendo esse fracionamento proveniente de

processos naturais, químicos ou durante o processo de datação, ele deve ser corrigido para manter a precisão e acurácia das medições. O valor de  $\delta^{13}\text{C}$  deve ser determinado para o material que será datado, afim de corrigir o fracionamento que afeta a razão isotópica de  $^{14}\text{C}$ .

As plantas C3 (árvores e gramíneas) e C4 (floresta), por exemplo, absorvem o carbono de maneira diferente. O valor do  $\delta^{13}\text{C}$  para a planta C3 é  $-25\text{‰}$  e para a planta C4 é  $-15\text{‰}$ . Valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  indicam menos  $^{13}\text{C}$  em relação ao padrão da mesma forma que, valores mais positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  indicam mais  $^{13}\text{C}$  em relação ao padrão (O'Leary; 1988), assim plantas C3 incorporam menos  $^{13}\text{C}$  em relação a plantas C4. O  $\delta^{13}\text{C}$  é a razão entre os isótopos estáveis em relação a uma amostra padrão, este valor é dado em partes por mil (‰).

Se a reação é completa, todo  $^{14}\text{C}$ ,  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  deve ter se tornado grafite, mas se não for completa, terá uma diferença nessa proporção. O fato de um organismo estar em equilíbrio com o ambiente, não significa que ele tenha a mesma concentração isotópica.

A razão dos estáveis é utilizada para corrigir o fracionamento isotópico, pois como nenhum desses dois isótopos se desintegra, a razão ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) permanecerá sempre constante e normalizando em relação a uma amostra padrão, pode-se verificar o fracionamento isotópico.

As razões isotópicas de amostra natural e uma amostra padrão é denominada de Fração Moderna (Macario et al.; 2003) que é determinada por:

$$F = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{padro}}} \quad (1.8)$$

onde  $\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{\text{amostra}}$  corresponde à amostra de interesse, normalizada para o fracionamento isotópico  $\delta^{13}\text{C} = -25\text{p.p.m.}$  e  $\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{padrão}}$  corresponde à amostra padrão, também normalizada, que corresponde ao  $N_0$  da equação do capítulo 1.

A idade de radiocarbono é calculada por:

$$idade = -\tau \ln F \quad (1.9)$$

onde  $\tau = 8033$  anos (vida-média de Libby )

Para efeitos da medição de radiocarbono, é necessário ajustar as diferenças entre a razão dos isótopos normalizando os valores medidos de radiocarbono para corresponder a uma razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  uniforme. Para facilitar a comparação entre a razão de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , eles são expressos na notação como se segue:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{amostra}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{padr\~{a}o}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1.10)$$

onde  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{amostra}$  é a razão da amostra, e  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{padr\~{a}o}$  é a razão de um padrão. O  $\delta^{13}\text{C}$  é uma proporção sem unidade e é quotada em parte por mil. O padrão para o  $\delta^{13}\text{C}$  é um carbonato marinho, assim amostras do oceano têm valores para  $\delta^{13}\text{C}$  muito próximos de zero. As idades de radiocarbono são ajustadas para  $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$  que é o valor utilizado para normalização.

No acelerador medimos a razão isotópica diretamente fazendo  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ . Alguns aceleradores não conseguem medir com precisão a razão entre os estáveis, porque não tem como medir a corrente.

Quanto mais correção é feita, maior o erro, por isso, é feita a razão  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ , pois esta relação tem uma unidade de massa de diferença e a correção é aplicada apenas uma vez.

O ácido oxálico I (OX-I  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) é utilizado com padrão de radiocarbono absoluto, ele foi produzido partir de uma cultura de beterraba 1955. A atividade padrão do OXI é definida como sendo 0.95, esse valor foi obtido, corrigindo o valor do OXI para

uma árvore de 1890. Cerca de 95% da atividade de radiocarbono de ácido oxálico I é igual à atividade medida de radiocarbono do padrão absoluto de radiocarbono de uma madeira de 1890 que não foi afetada por efeitos de combustíveis fósseis.

Como o lote original de ácido oxálico OX-I não está mais disponível, um segundo lote foi preparado (OX-II), que tem uma atividade de  $^{14}\text{C}$  é 1.2933 vezes OX-I (Taylor, 1987). Esse segundo OX foi obtido a partir de uma planta de beterraba de 1977.

## 1.12 Calibração das idades

Para converter a idade de radiocarbono em idades do calendário, usa-se uma curva de calibração empírica, baseada em estudos dendrocronológicos. A dendrocronologia é o estudo das idades de uma árvore baseada em anéis de crescimento. Algumas espécies de árvore tem o crescimento anual de anéis.

Esse mesmo conceito é utilizado para fazer uma curva de calibração para ambientes marinhos, mas usa-se corais (? ); (? ); (? ); (? ) que podem ser datados por série de urânio ou foraminíferos depositados em sedimentos marinhos (? ); (? ), (? ). Estes registros são usados tanto para estimar a concentração na superfície do oceano radiocarbono média global (? ) e para inferir a valor para a atmosfera (Reimer et al., 2004b).

Os corais têm taxas de crescimento de aproximadamente 1 cm por ano, dependendo da espécie. O radiocarbono no coral reflete o conteúdo de  $^{14}\text{C}$  na água do mar no momento da deposição. Esses estudos tornam possível a reconstrução do conteúdo de radiocarbono médio anual da superfície do oceano até o período da bomba e valores da época da revolução industrial.

Amostras marinhas são consideradas mais velhas cerca de 400 anos em relação a uma amostra terrestre, devido ao tempo de residência e transporte do  $^{14}\text{C}$  nos oceanos, e devido também ao ambiente marinho ser pobre em  $^{14}\text{C}$  devido a presença de carbonatos antigos dissolvidos na água.

As idades de  $^{14}\text{C}$  são calculadas pela razão entre o isótopo do carbono radioativo ( $^{14}\text{C}$ ) por um isótopo estável ( $^{12}\text{C}$  ou  $^{13}\text{C}$ ) e a amostra é comparada com uma amostra padrão. Este cálculo assume que o nível de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera tem sido constante desde que a amostra cresceu ou foi formada. Se isto fosse o caso, não seria necessário fazer uma calibração.

Se compararmos com a reta  $y = x$ , como na figura 1.3, observamos que a idade convencional não corresponde a mesma idade calibrada e isso se deve ao fato de que a quantidade de radiocarbono na atmosfera não é constante.

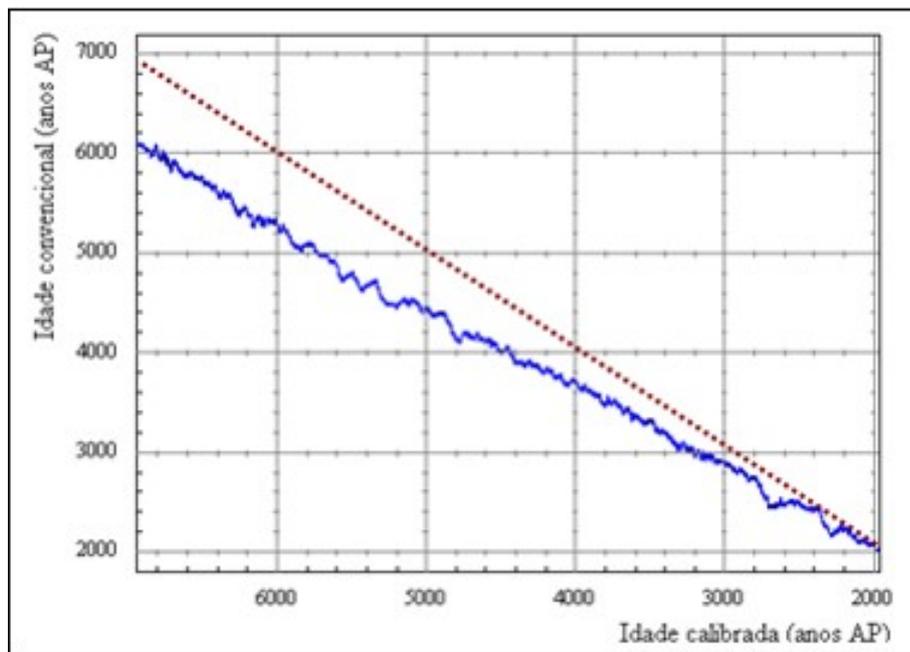


Figura 1.4: Curva de calibração atmosférica.

No LAC-UFF, a calibração das idades é feita no programa OxCal. Existe também o CALIB, que tem a mesma função de calibrar as datas.

Exemplo de uma data calibrada, utilizando o programa oxcal.

A curva em vermelho é a distribuição de probabilidade da idade de radiocarbono, que é o resultado que é obtido no acelerador. A idade calibrada é dada através de uma distribuição bayesiana, interpolando os pontos da idade de radiocarbono com a a curva de calibração, que nesse caso é a curva de calibração marinha.

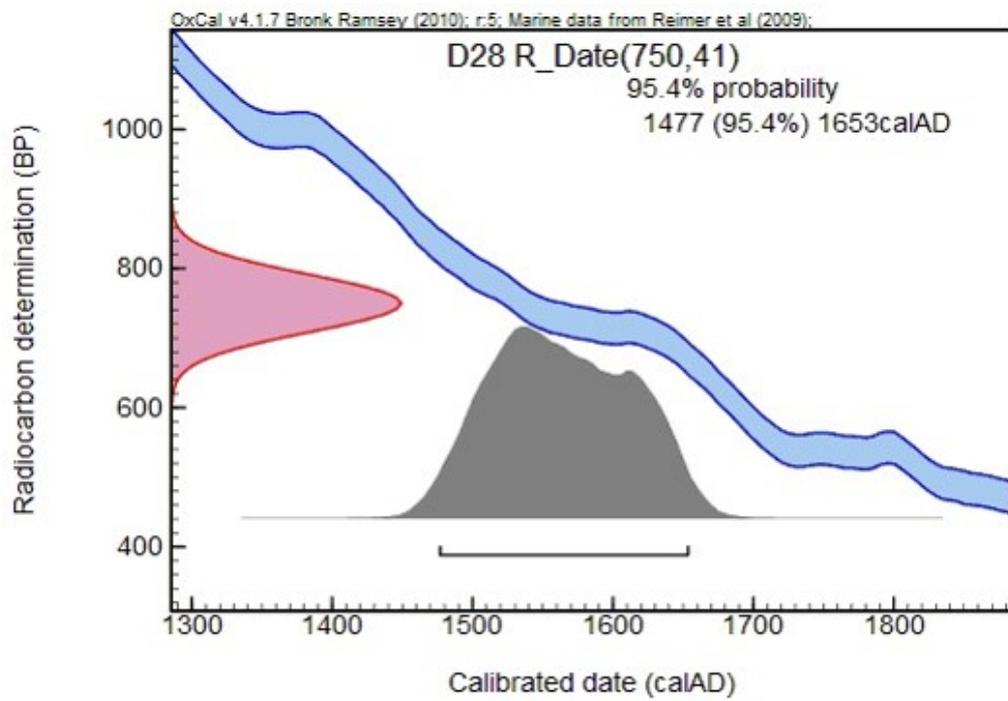


Figura 1.5: Data calibrada utilizando a curva atmosférica.

# Capítulo 2

## Materiais e Métodos

Para as amostras serem datadas por radiocarbono, as amostras devem passar por tratamentos físicos e químicos, de forma a remover qualquer contaminante que tenha aderido ao material e então transformadas em um material específico utilizado para medição. No caso de análise por AMS, podem ser convertidas a gás ( $\text{CO}_2$ ) ou a grafite, dependendo da fonte de íons que é utilizada no acelerador.

Em geral, para o tratamento químico, as amostras são divididas em amostras orgânicas e inorgânicas.

Neste capítulo será descrito brevemente o tratamento químico das amostras realizado no LAC-UFF, bem como as etapas de conversão a  $\text{CO}_2$  e grafitização das amostras, mais detalhes sobre cada tratamento químico implementado no LAC-UFF durante esse trabalho de doutorado serão apresentados nos capítulos subsequentes.

### 2.1 Preparação das amostras

Todas as amostras passam por tratamentos Físicos e Químicos

### 2.1.1 Tratamento físico

No tratamento físico retiram-se possíveis contaminantes que podem ser visíveis a olho nu ou com o uso de microscópio. Utiliza-se pinças, bisturis ou espátulas para retirar, por exemplo, raízes de plantas que podem ter sido aderidas à amostra.

Em seguida as amostras são, geralmente maceradas, para aumentar a superfície de contato entre a amostra e o tratamento químico seja mais eficiente.

O tratamento químico depende do tipo de material, e o objetivo é remover qualquer contaminação que tenha aderido a amostra após a morte do organismo ou momento da deposição e/ou isolar a fração de carbono de interesse.

Os passos que seguem são resumidos em:

1. Tratamento químico
2. Oxidação do carbono presente na amostra em  $\text{CO}_2$  (as amostras orgânicas passam por um processo de combustão e as inorgânicas por hidrólise).
3. Redução do  $\text{CO}_2$  em grafite.

### 2.1.2 Tratamento químico

O pré-tratamento químico é feito com o objetivo de remover qualquer contaminante que tenha aderido à amostra e este contaminante pode deixar o resultado aparentemente mais jovem ou mais velho dependendo do tipo de material.

A produção de grafite de alta qualidade e uniforme é essencial para o melhor desempenho de qualquer sistema AMS. Antes do processo de grafitização, no entanto, a amostra deve passar por um tratamento químico para desprezar átomos de carbono que tenham aderido a amostra posteriormente e cuja idade não represente sua idade real. Outros materiais incorporados ao longo do tempo ou frações da própria amostra podem interferir no resultado, por isso é necessário conhecer bem o material a ser da-

tado, bem como os possíveis contaminantes que possam ter aderido à amostra e qual a fração da amostra deve ser datada (Santos et al.; 1999), (Macario et al.; 2003).

Raízes presente em solos devem ser retiradas durante o pré-tratamento físico ou químico, por flutuação, pois podem deixar o resultado mais jovem.

Cada material passa por um pré-tratamento químico diferente, dependendo da sua composição e dos possíveis contaminantes. Não existe um protocolo padrão para o pré-tratamento das amostras, cada laboratório segue o seu próprio protocolo, variando tempo ou temperatura de cada tratamento, mas em geral o que se segue é em comum a todos.

As amostras são divididas em dois tipos: orgânicas e inorgânicas. Abaixo segue um resumo e um esquema de cada um desses protocolos realizados no LAC-UFF.

Para as amostras inorgânicas:

Objetivo do etching com HCl 0.1M ou 0.5M é remover a camada externa do material carbonático e a molaridade e a quantidade de ácido utilizada dependem do tamanho inicial da amostra, mais detalhes podem ser vistos em (Oliveira 2012).

- Tratamento com ácido clorídrico (HCl) para remover a camada superficial.
- Fazer vácuo nos tubos para eliminar o carbono moderno contido no ar.
- Tratamento com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ).

Após o tratamento químico, as amostras são convertidas a  $CO_2$ . Amostras inorgânicas são convertidas a  $CO_2$  por hidrólise, para isso é utilizado 1ml de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e deixando por uma noite ou até que pare de borbulhar até o processo de purificação do  $CO_2$  e grafitização.

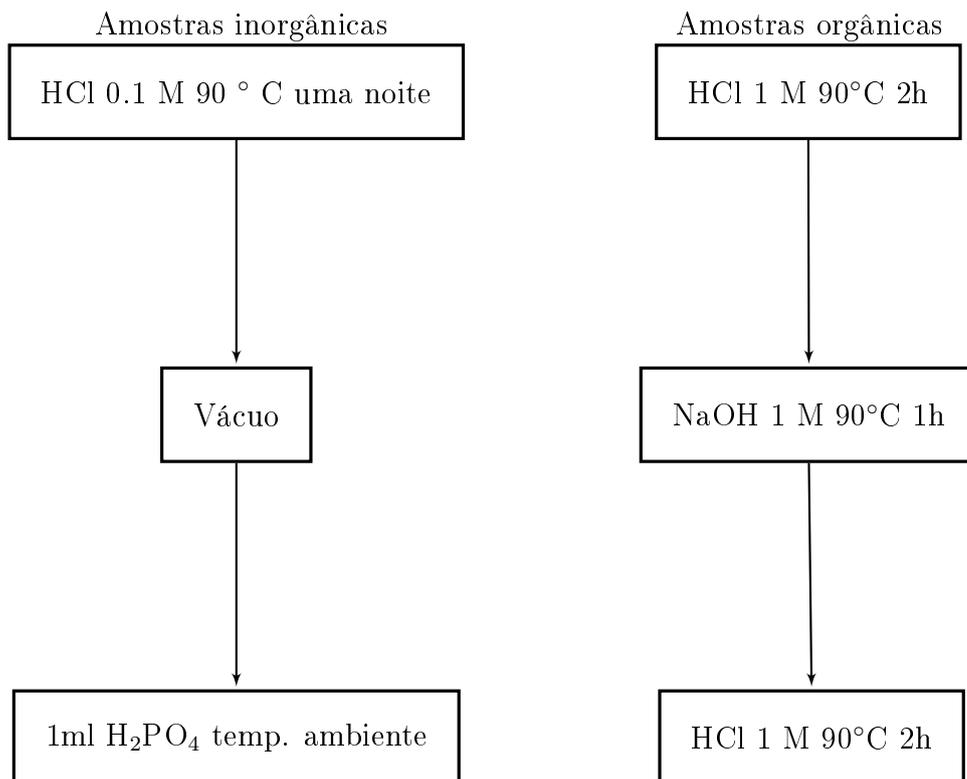
Para as amostras orgânicas:

As amostras orgânicas, como madeira, carvão, turfa, são submetidas ao tratamento químico ácido-base-ácido ABA.

- O primeiro tratamento com ácido clorídrico (HCl) remove carbonatos.

- O tratamento com base (NaOH) remove os ácidos húmicos e fúlvicos.
- O segundo tratamento com ácido clorídrico (HCl) remove o carbono moderno introduzido durante o tratamento com a base.

Esquema dos tratamentos químicos para as amostras orgânicas e inorgânicas.



São feitas lavagens com água ultrapura entre cada procedimento até o ph neutro.

Os procedimentos com ácidos e bases no ABA, são realizados até que o sobrenadante esteja claro.

### 2.1.3 Combustão

Para a conversão em CO<sub>2</sub>, as amostras orgânicas são inseridas em tubos de quartzo contendo óxido cúprico (CuO) que é um agente oxidante e um fio de prata, de massa 5 mg, que remove compostos sulfúreos que possam ser liberados. Os tubos contendo a amostra são levados à linha de purificação para fazer vácuo, em seguida os tubos são

selados com o maçarico (acetileno e oxigênio) e levados à mufla a uma temperatura de 900°C por 3h.

O óxido cúprico (CuO) é utilizado para fornecer oxigênio para a reação. A quantidade a ser utilizada é tal que, a reação seja completa.

O fio de prata é utilizado para eliminar impurezas que geram SO<sub>2</sub>, a partir de enxofre (S) contido em amostras orgânicas.

O CuO e o fio de prata são pré-aquecidos a 900°C por 3h, separadamente antes de serem inseridos nos tubos de combustão.

#### 2.1.4 Purificação do CO<sub>2</sub>

As amostras em forma de CO<sub>2</sub> são levadas à linha de purificação. Se é carbonato, a linha é inserida em uma agulha, se for amostra orgânica a amostra é inserida em uma sanfona.

O gás deve ser inserido em tubos de grafitização e para isso são utilizadas duas armadilhas de temperatura. A primeira é uma mistura feita com gelo seco e álcool etílico, essa mistura deve ficar a uma temperatura de -78°C que serve para congelar a água, a segunda armadilha é o nitrogênio líquido que tem temperatura de -196°C e congela o CO<sub>2</sub>. Essa armadilha é colocada primeiramente em um medidor de pressão para congelar o CO<sub>2</sub>, todos os outros gases que não condensáveis a essa temperatura, são eliminados para a linha de vácuo, por isso a linha é chamada de linha de purificação do CO<sub>2</sub>. O medidor de pressão é utilizado também para estimar a quantidade de carbono que tem a amostra.

No laboratório da KCCAMS-UCI é utilizado o perclorato de magnésio Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> no lugar da mistura do gelo seco com etanol para reter a água durante a reação de grafitização no reator (Santos et al.; 2004).

### 2.1.5 Grafitização

Ao final as amostras devem ser convertidas a grafite, que será o alvo colocado na fonte de íons no acelerador de partículas. Para ser levada ao acelerador, a amostra precisa ser convertida a grafite para gerar um feixe de íons e ser contados no detector. Para o caso do AMS existem dois métodos para fazer essa conversão da amostra em grafite, que são o método de redução por zinco e o método de redução por hidrogênio (H<sub>2</sub>), estes dois métodos serão descritos abaixo, assim como as vantagens e desvantagens de cada um dos métodos.

Os gases de combustão são compostos principalmente de CO<sub>2</sub> e de outras moléculas gasosas altamente oxidadas (i.e. NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>) produzido pelo excesso de oxigênio liberado por óxido cúprico.

Após a conversão de CO<sub>2</sub>, todas as amostras passam por essa etapa.

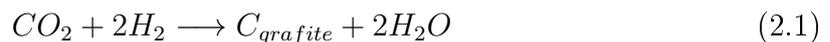
### 2.1.6 Métodos para grafitização em AMS

Existem 2 métodos para a conversão do CO<sub>2</sub> em grafite, os dois métodos serão descritos em seguida.

#### 2.1.6.1 Método de redução por hidrogênio (H<sub>2</sub>)

Este método também utiliza o ferro ou cobalto como catalisador da reação e uma armadilha de temperatura para congelar a água durante a reação no reator.

A reação de grafitização deste método segue abaixo:



O reator contém dois tubos acoplados, contendo o ferro e no outro tubo perclorato de magnésio, conforme figura do reator.

Após o CO<sub>2</sub> ser purificado na linha de grafitização eles são aprisionados nos reatores,

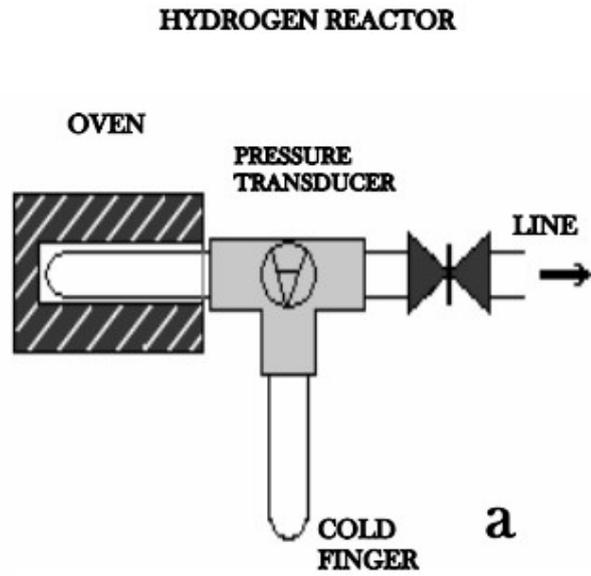


Figura 2.1: Reator utilizado para o método de redução por zinco

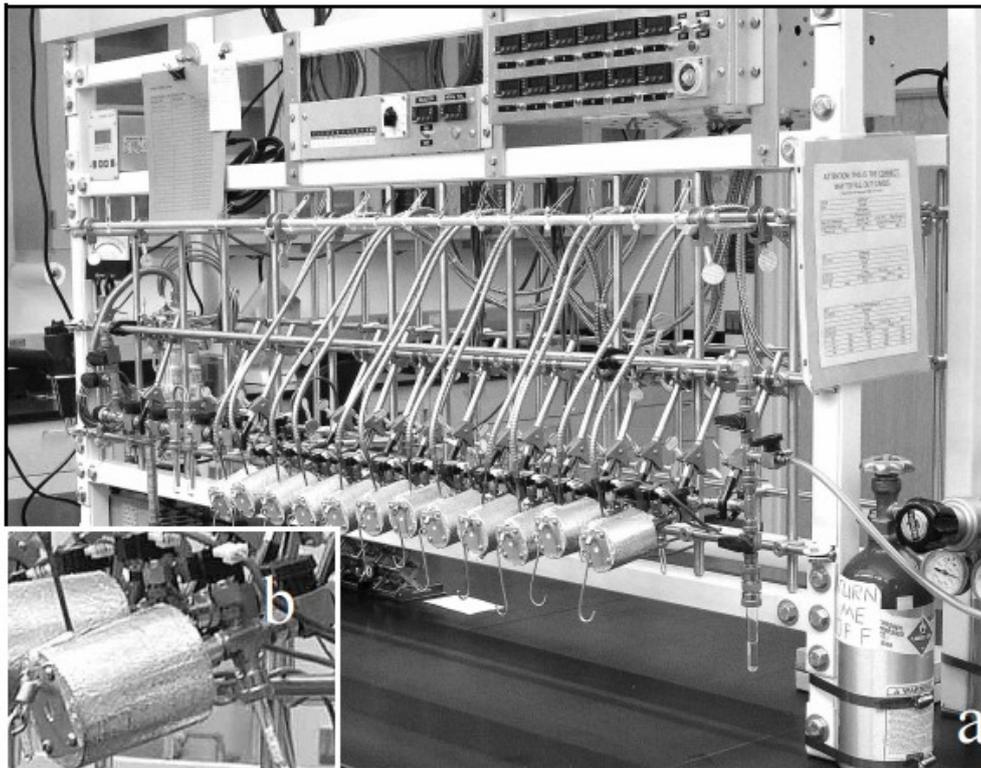


Figura 2.2: Linha de grafitação UCI utilizando o método de redução  $H_2/Fe$  utilizando reatores.

com a armadilha de temperatura de nitrogênio líquido, em seguida, é colocado o gás hidrogênio que deve ser colocado o dobro da quantidade de CO<sub>2</sub> existente no reator. Os reatores são aquecidos a uma temperatura de 525°C.

Em Oxford o método utilizado para grafitação também é o método de redução por H<sub>2</sub> sendo que os fornos ficam fora da linha e usam reatores similares aos utilizado no laboratório da Itália CIRCE, em Oxford esses reatores são chamados de rigs. A temperatura de grafitação 560°C por 6 horas 2010.

### 2.1.6.2 Método de redução por Zinco

O CO<sub>2</sub> purificado é colocado dentro de tubos de grafitação, aprisionado com o nitrogênio líquido, em seguida selado com o maçarico.

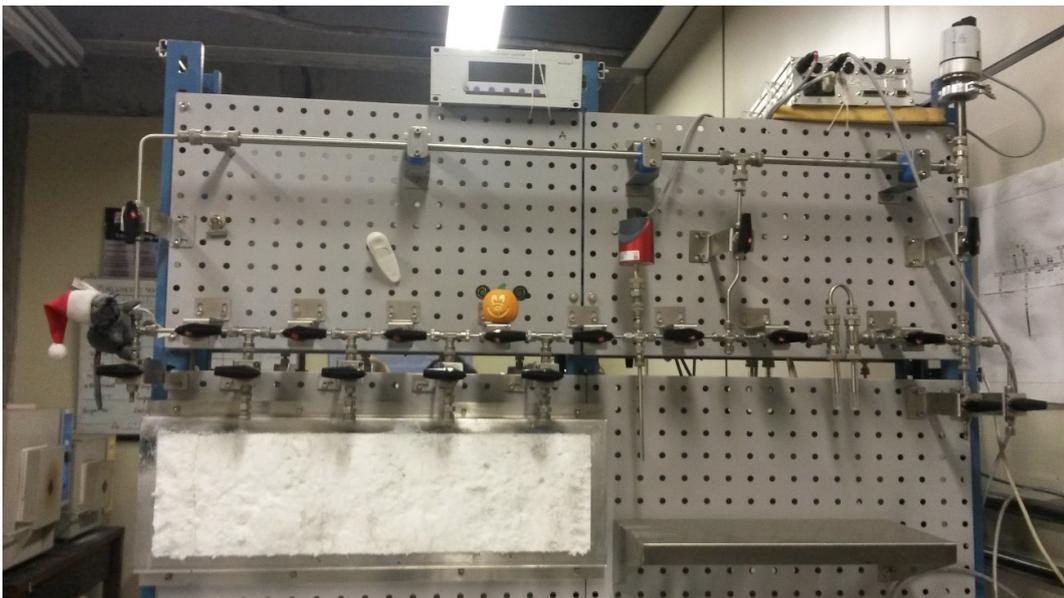


Figura 2.3: Linha de vácuo LAC-UFF

Após essa etapa os tubos de grafitação são colocados na mufla por 7h a 550°C. (? ).

Os tubos de grafitação, são tubos de pyrex<sup>R</sup>, *contendo zinco e hidreto de titânio no fundo do tubo, e fe*

McNichol observou que a taxa de reação de CO para grafite é mais rápida na presença de H<sub>2</sub> (em comparação com a redução do Zn sozinho com Fe como catalisador).

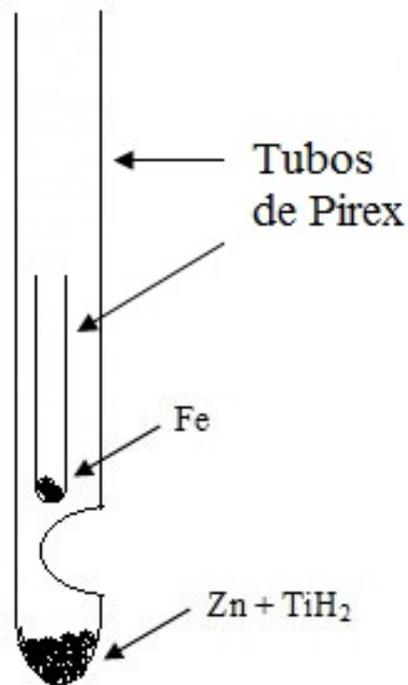
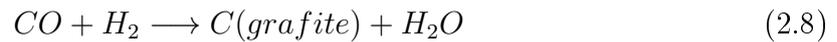
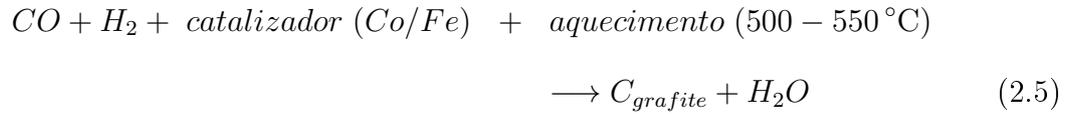


Figura 2.4: Tubo de grafitização

Como mostrado na reação (2.2), a combinação de ambos  $H_2$  e  $TiH_2$  é a fonte de  $H_2$ . O método é uma redução do  $Zn$ . A função do  $Zn$  não é só reduzir o  $CO$ , mas o mais importante, é a reciclagem do  $H_2O$  para voltar para  $H_2$  e  $CO_2$  (Reação 2.8).

As equações que regem a conversão do  $CO_2$  em grafite seguem abaixo (Xiaomei Xu et al.; 2007?) ( ? ) e ( ? ):





Alguns estudos sobre qual o melhor catalisador para essa etapa da grafitação estão sendo realizados no LAC-UFF, com o objetivo de melhorar essa etapa. (Vinicius 2016).

O fracionamento isotópico de carbono pode ocorrer durante o processo de grafitação durante a redução por zinco dependendo da quantidade de reagente utilizados (? ).

O fracionamento diminui quando a razão de Zn/TiH<sub>2</sub> aumenta (Xiaomei Xu et al.; 2007).

O TiH<sub>2</sub> se funde a 400°C. A uma temperatura de 500°C ele libera H<sub>2</sub> para a reação. A quantidade de reagentes tem que assegurar a redução total de CO<sub>2</sub> em grafite para que não haja fracionamento isotópico. O zinco, recicla H<sub>2</sub> para a reação a partir da molécula de água (equação 2.6), permitindo a redução do CO<sub>2</sub> para ser completa.

Os filamentos de grafite são formados aproximadamente após 8h de reação (Xiaomei Xu et al.; 2007).

O zinco é utilizado em pó para a reação de grafitação, isso permite a redução simultânea em uma temperatura homogênea (500°C), podendo usar uma mufla, aumentando a taxa de produção de grafite (? ) e não fazer uso de reatores, o que torna o custo mais elevado.

Os tubos de GT são assados antes a 550°C por 7h para remover qualquer contaminante.

Colocar desenho e reações

Recentes estudos têm mostrado que a quantidade de 20 mg de zinco tem menos fracionamento isotópico na reação de grafitização ((?) acario), pois a razão Zn/TiH<sub>2</sub>.

Após a grafitização das amostras elas, o grafite formado sobre o ferro é prensado em catodos de alumínio e estes são dispostos na roda, e em seguida colocados na fonte de íons no acelerador. Essa mistura de ferro + grafite é prensada, o ferro contribui para uma corrente intensa e estável no acelerador.

Usando ferro (Fe) ou cobalto (Co) como catalisador (?) (?) e hidreto de titânio TiH<sub>2</sub> (?). Pesquisadores (Santos?) verificaram que o Fe é melhor catalisador que o cobalto.

Este método é o atualmente utilizado no LAC-UFF seguindo o protocolo desenvolvido pela Xiaomei Xu na Universidade da Califórnia em Irvine ([Xiaomei Xu et al.; 2007](#)) com modificações. Os tubos de grafitização são selados, após vácuo de 10<sup>-4</sup> utilizando uma bomba turbo molecular, com o auxílio de um maçarico oxigênio/acetileno.

### 2.1.7 Comparação entre os dois métodos de grafitização

O método de redução por zinco no laboratório da Itália CIRCE representa uma alternativa eficaz e poderosa para a redução de hidrogênio convencional, garantindo maior rendimento da amostra com menores custos em um nível de desempenho comparáveis. (?).

O método de redução por H<sub>2</sub> é mais rápido para a grafitização, capaz de realizar várias amostras em um intervalo de tempo menor.

Mas apesar disso, a linha para grafitização tem um custo maior do que a linha de grafitização por redução por zinco e o grafite ele não pode ser estocado por muito tempo, pois ele fica “exposto” ao ar, podendo gerar contaminação com o CO<sub>2</sub> atmosférico. Os

tubos de GT preservam o grafite em vácuo podendo ficar armazenado durante meses

Segundo (Santos et al.; 2004), o método de redução por hidrogênio garante alta estabilidade da corrente, na fonte de íons, permitindo alta precisão e baixo índice de fundo.

O fundo da reação zinco resulta geralmente em contaminações elevadas (idade equivalente a 50 kyr para 1  $\mu$  g C) e maior fracionamento isotópico quando comparado ao método de redução por hidrogênio (Xiaomei Xu et al.; 2007).

Em vários laboratórios, a amostra é grafitizada pelo método de redução com hidrogênio (Ref. Santos, Marzaioli), mas o método de redução por zinco com o tubo selado é mais produtivo e eficiente do que o método grafitização hidrogênio, resultando em um método prático muito eficaz para a grafitização de amostras contemporâneas e/ou relativamente jovens. Este último método, devido à utilização de reagentes sólidos e a possibilidade de pré-tratamentos de reagentes sólidos, tem o potencial de melhorar ainda mais termos de fundo.

## 2.2 Contaminação

Cada etapa dos processos aqui descritos, podem, no entanto, introduzir contaminações, e como para datação por AMS a massa das amostras utilizadas é muito pequena, qualquer contaminação inserida pode comprometer a acurácia das análises.

Para garantir a confiabilidade dos resultados, amostras de fundo e padrões são preparadas juntamente com as amostras desconhecidas, desde o tratamento químico até a medição no acelerador.

Na tabela a seguir pode ser visto como uma contaminação, seja esta velha, ou seja, com incorporação de carbono morto,  $F_{mc} = 0$ , ou contaminação moderna,  $F_{mc} = 1$ .  $F_{mc}$  é a fração moderna de contaminação, se esse valor for zero, a fração moderna é velha se esse valor for igual a 1 a contaminação é moderna(? ).

Quando se fala em  $^{14}\text{C}$  moderno se refere que a quantidade de  $^{14}\text{C}$  presente no

Idade medida		Idade real	Idade medida	
FMc = 1 C = 1%	FMc = 1 C = 5%		FMc = 0 C = 1%	FMc = 0 C = 5%
0	0	0	81	412
80	77	81	161	493
408	391	412	493	824
837	802	846	927	1258
1772	1693	1793	1873	2205
4050	3840	4103	4184	4516
5488	5176	5568	5649	5980
7241	6780	7361	7441	7773
9486	8785	9672	9752	10084
12614	11464	12929	13009	13341
17804	15512	18497	18577	18909
18569	16056	19343	19424	19755
36235	23914	55490	55571	55902

Tabela 2.1: Influência da contaminação sobre a idade real da amostra.

organismo é aquela relativa à atmosfera hipotética de 1950 (Stuiver e Polach; 1977) e ao dizer  $^{14}\text{C}$  morto, se trata de um material que não contém  $^{14}\text{C}$ , pois este é tão antigo, que todo o carbono 14 já decaiu.

Os contaminantes modernos e geológicos precisam ser mantidos abaixo de cerca 0,1%, ou cerca de  $10 \mu\text{g C}$ , num acelerador típico espectrometria de massa (AMS) amostra (? ). Eles são menos sensíveis aos contaminantes, que tem relativamente a mesma idade da amostra, nos quais os níveis de contaminação de até 1% são aceitáveis. O mesmo vale para a datação muito antiga, tem-se que assegurar que a contaminação moderna permanece abaixo de 0,1%, e que os contaminantes que são cerca de metade da idade da amostra não vai se tornar demasiado importante até que eles ficam acima cerca de 1%. Os contaminantes que são semelhantes em idade ou muito mais velhos não são um problema.

A amostra pode ser contaminada de forma natural ou artificial. Amostras de osso, por exemplo, são encontradas às vezes misturadas com solo. Um exemplo de forma artificial, pode ser o talco presente em luva ou material particulado sobre algum equipamento utilizado no momento da coleta ou material utilizado para conservação, como

será visto com mais detalhes nos próximos capítulos.

Para remover essas contaminações são realizados tratamentos físicos e químicos, mas mesmo assim, algumas amostras podem ter sido contaminadas a ponto de inviabilizar essa remoção.

Uma amostra de molusco, por exemplo, que pode ser contaminada por rochas calcárias, uma estrutura de idade geológica e pode influenciar em resultados mais antigos para amostras arqueológicas. Moluscos incorporam esse calcário em sua composição. Em artigos com esse material de estudo, pôde-se constatar que as idades foram mais antigas do que o esperado devido ao carbono com baixas concentrações de  $^{14}\text{C}$  incorporado. (? ).

Os componentes minerais dos ossos e conchas, por exemplo, muitas vezes trocam carbono com carbonato dissolvido e por isso o sinal de radiocarbono não é original.

Os tratamentos químicos são realizados de forma a remover qualquer contaminação que possa ter aderido à amostra e de forma que as datações sejam precisas.

Por exemplo, para uma amostra moderna, qualquer contaminação moderna não faz tanta diferença no resultado final, mas, por exemplo, 1% de contaminação de  $^{14}\text{C}$  morto, faz com que uma amostra com idade de  $^{14}\text{C}$  81 AP apresente um resultado de 161 AP.

Para monitorar a contaminação, amostras de fundo (que não contém carbono  $^{14}\text{C}$ ), padrão e controles passam pelo mesmo tratamento químico das amostras e são inseridas na roda juntamente com as amostras desconhecidas. A amostra de fundo é utilizada para controlar alguma contaminação moderna, pois se esta não tem  $^{14}\text{C}$  em sua composição, qualquer sinal detectado referente a essa amostra é uma contaminação e esse valor será diminuído de todas as outras amostras.

Para o controle de contaminação antiga, são utilizadas amostras de referência modernas, que tem muito  $^{14}\text{C}$  em sua composição.

# Capítulo 3

## Aceleradores

Para as amostras serem analisadas no acelerador, as amostras devem estar na forma apropriada, que no caso das amostras analisadas neste trabalho de tese, foram convertidas a grafite.

Neste capítulo serão apresentadas as características necessárias que devem compor um acelerador de partículas para análise de amostras por AMS.

A medição das amostras é feita em aceleradores de partículas acoplados a espectrômetros de massa. O espectrômetro de massa não pode ser utilizado sem o acelerador, pois o  $^{14}\text{C}$  é muito pouco abundante e para que possa ser distinguido de isóbaros precisa de energia suficiente para ser detectado.

Em resumo, para a medição do  $^{14}\text{C}$  é necessária uma fonte de íons para gerar um feixe de íons, um acelerador para o  $^{14}\text{C}$  obter energia suficiente para ser detectado, um dissociador molecular, para eliminar as moléculas com mesma massa do elemento a ser analisado, um analisador de massa e energia e um detector sensível à medição.

### 3.1 Espectrômetro de massa convencional

Quando uma partícula carregada atravessa um campo magnético transversal, o raio de curvatura da sua trajetória está relacionado com a energia, massa, carga e campo

magnético.

O espectrômetro convencional parte do princípio que uma partícula carregada, quando submetida a um campo magnético sofre deflexão na sua trajetória, segundo a equação:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} = \frac{mv^2}{R} = \vec{F}_{centrípeta} \quad (3.1)$$

Íons de carga  $q$  são extraídos de uma amostra, acelerados a uma energia  $E$  e então direcionados a um campo magnético uniforme  $\vec{B}$ , transversal ao seu movimento. O raio de curvatura  $\vec{R}$ , do qual a partícula é desviada, é função desses parâmetros e de sua massa:

Conforme pode-se observar no esquema abaixo:

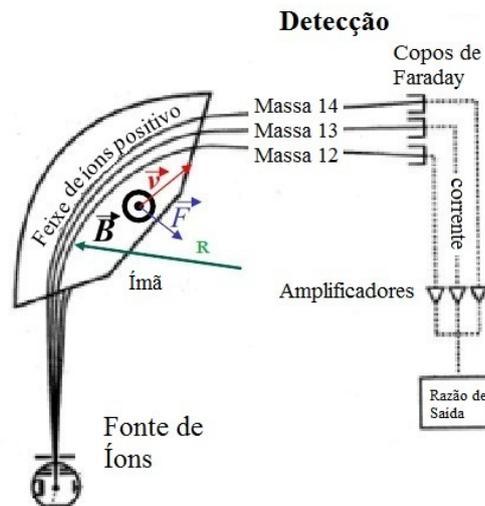


Figura 3.1: Esquema Detecção

## 3.2 Aceleradores de partículas

O acelerador de partículas acoplado ao espectrômetro de massa reduz as limitações do espectrômetro de massa.

São grandes as vantagens da energia alcançada pelos íons após o feixe passar pelo acelerador, permitindo a eliminação de moléculas com mesma massa, através de extração múltipla de elétrons, reduzindo a probabilidade de falsos eventos (incluindo dispersão e troca de carga) e reduzindo a interferência isobárica, permitindo a identificação da massa nuclear e a taxa de cada íon através de um detector.

Existem vários tipos de aceleradores de partículas no mundo, a maioria deles é destinado ao estudo de estrutura e interação entre átomos, núcleos ou partículas subatômicas. Alguns desses aceleradores, com potenciais de alguns milhões de volts, foram posteriormente adaptados para exercerem o papel de espectrômetros de massa. O tipo mais utilizado para AMS é o Tandem, com 2 estágios de aceleração. Atualmente, o mais moderno sistema para análise de radiocarbono é o acelerador eletrostático comum único estágio de aceleração SSAMS (Klody et al.; 2005).

O objetivo do acelerador é separar os isótopos de carbono e medir cada um de modo a determinar a razão isotópica. A dificuldade está no fato de que o carbono 14 tem a quantidade de  $10^{-12}$  do carbono total, assim, qualquer isóbaro em pequena quantidade pode ser confundido com o  $^{14}\text{C}$ .

Originalmente eram utilizados aceleradores do tipo tandem construídos para reações nucleares justamente porque eles têm características muito convenientes para esse tipo de análise.

A fonte formando íons negativos que elimina o isóbaro nitrogênio 14, depois do primeiro estágio de aceleração o feixe colide com um stripper que quebra os isóbaros moleculares como o  $\text{CH}^-$  e o  $\text{CH}_2^-$ . O feixe depois dessa fase, estando agora positivo é acelerado e detectado.

O acelerador com um único estágio de aceleração, tem as mesmas funcionalidades,

mas no caso do  $^{14}\text{C}$ , não há necessidade de um segundo estágio de aceleração, depois que as moléculas são quebradas não tem necessidade de acelerar novamente o feixe, pois não há necessidade de altas energias para a detecção.

O uso de aceleradores de partículas acoplados a um espectrômetro, permitiu

A técnica de AMS foi desenvolvida para superar as limitações fundamentais do método de contagem por decaimento e da espectrometria de massa convencional.

A técnica de AMS, como foi dito no capítulo 1, mede os átomos, assim, qualquer isóbaro, no nosso caso, do  $^{14}\text{C}$ , pode interferir na medida. Portanto, os espectrômetros de massa com aceleradores desenvolvidos para a análise do  $^{14}\text{C}$ , deve eliminar estes isóbaros que para o caso do  $^{14}\text{C}$  são:  $^{14}\text{N}$ ,  $^{14}\text{CH}^-$ ,  $^{14}\text{CH}^-$ ,  $^7\text{Li}_2$  etc.

Em seguida serão descritos com detalhes os componentes necessários em um equipamento para análise de  $^{14}\text{C}$ .

Os fabricantes dos aceleradores de partículas para a datação de  $^{14}\text{C}$  são a National (NEC), High Voltage e o Micadas.

### 3.3 Componentes de um acelerador para AMS

Os componentes necessários em um acelerador de partículas para datação de radiocarbono são: Fonte de íons, ímãs analisadores de massa e energia, tubo acelerador, dissociador molecular (*stripper*) e um sistema de detecção.

#### 3.3.1 Injetor e fonte de íons

O injetor consiste de uma fonte de íons negativa e analisador eletrostático opcional para selecionar íons com energia bem definida.

Os grafites colocados no catodo e dispostos na roda são bombardeados individualmente por uma corrente de feixe de cézio. Durante o processo de bombardeamento, átomos de carbono são carregados negativamente por elétrons livres e, conseqüente-

mente, extraído com carga negativa da fonte de íons para o sistema de AMS. Os feixes de íons negativos produzidos estão orientados para o ímã de injeção, que seleciona a massa de interesse.

A fonte de íons deve ser negativa, é uma grande vantagem para eliminar isóbaros que não formam íons negativos. Sendo negativa, a fonte de íons já elimina o isóbaro  $^{14}\text{N}$  que só forma íons positivos.

Para extrair um feixe de íons negativos da amostra, é necessário utilizar um elemento alcalino (produz íons positivos) e pesado (alta seção de choque de *sputtering*), com alta seção de choque (? ).

No interior da fonte de íons existe um forno para aquecer o Césio, o vapor de Césio originado é ionizado e acelerado em direção ao catodo, e arranca partículas deste por *sputtering*, através da camada de Césio depositada no catodo, produzindo íons negativos.

O Césio (Cs) e ele é mantido num reservatório em seu estado líquido. Ao aquecer a uma temperatura de aproximadamente  $80^{\circ}\text{C}$ , o reservatório o Césio se vaporiza e vai de encontro aos ionizadores, onde são produzidos íons  $\text{Cs}^+$ . Estes íons formados são então direcionados à amostra, onde ocorrem os choques e são extraídos íons  $\text{C}^-$  formando um feixe contínuo (? ). A figura abaixo apresenta o esquema descrito. Esse tipo de fonte de íons recebe o nome de SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering).

Em fonte de íons a gás tem muito efeito de memória.

Fonte de íons a gás utiliza a amostra em forma  $\text{CO}_2$  para as análises, esse fato diminui os passos para a grafitização e diminui o custo. A fonte de íons à gás tem maior eficiência (? ) e menor contaminação com carbono, devido à linha de preparação ser minimizada. É mais eficiente em trabalhar com amostras pequenas, e, por injeção de amostras numa corrente de gás hélio, utilizado como transportador, as medições podem ser obtidas a partir de carbono tão pouco quanto  $1\ \mu\text{gC}$ . A corrente para a este tipo de fonte é na ordem de

$12\mu A$ .

O grafite produz um feixe intenso e estável na fonte de íons, o que não acontece com a amostra em forma de  $CO_2$  (? ). E é mais eficiente em termos de tempo para amostras grandes e para alcançar correntes mais elevadas. As correntes são da ordem de  $40-50\ \mu A$ (?).

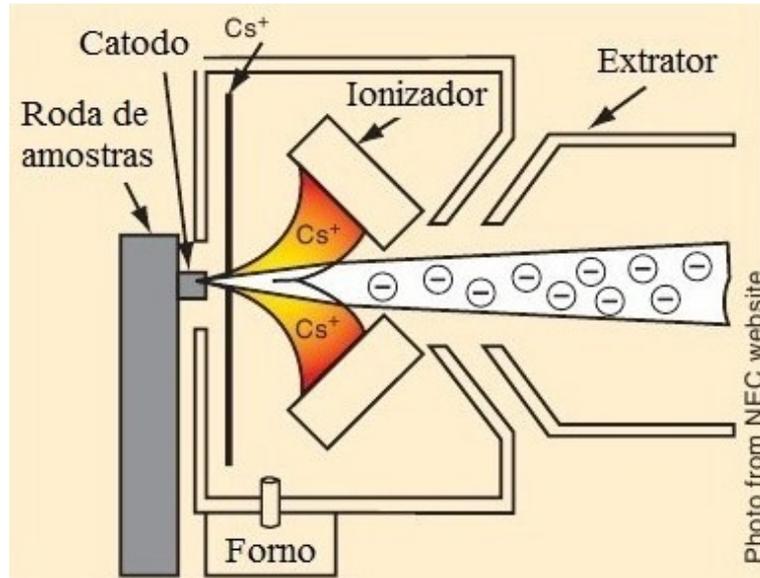


Figura 3.2: Esquema fonte de íons. Fonte:

### Sistema de injeção

O sistema de injeção pode ser do tipo sequencial ou simultâneo. Esse sistema tem o objetivo de injetar os isótopos estáveis e os isótopos radioativos no acelerador.

Injeção simultânea: Vantagem medir simultaneamente a corrente dos estáveis, o radioativo é medido no detector.

Injeção sequencial: Mede-se, por exemplo, a corrente do  $^{12}C$  e depois do  $^{13}C$ . Neste tipo de injeção, pode-se alterar o campo magnético ou a energia, de forma a injetar  $^{12}C$ ,  $^{13}C$  e  $^{14}C$  sequencialmente. Para isso é fundamental que a corrente seja estável.

### 3.3.2 Imã analisador de massa

O espectrômetro de massa é necessário para selecionar íons com valores de  $ME/q^2$ . Analisador magnético de injeção. Quando a partícula carregada encontra um campo magnético, esta se deflete, conforme equação 3.1. Nessa etapa, dado um valor de campo magnético cada isótopo precisará de uma energia diferente para ter o raio de curvatura desejado. O imã de  $90^\circ$  possibilita a separação dos isótopos em função de sua curvatura.

### 3.3.3 Acelerador

O acelerador é necessário para acelerar os íons de forma que estes obtenham energia suficiente.

### 3.3.4 Stripper

O *stripper* também chamado de dissociador molecular é localizado no terminal de alta voltagem do acelerador para converter íons negativos em íons positivos, íons moleculares são dissociados durante esse processo. O stripper pode ser uma folha ou gás.

Para a análise de carbono 14, o dissociador molecular, elimina a contaminação isobárica, quebrando moléculas de massa 14, como o  $^{13}\text{CH}$  e  $^{13}\text{CH}$  (? ). Altera o estado de carga. Exemplo, uma molécula  $^{14}\text{C}^-$  fica  $^{14}\text{C}^{3+}$  ou o íon sai neutro, ou com estado de carga +1, +2, +3, ...

A energia tem que ser relativamente alta, para possibilitar a quebra de moléculas e permitindo a detecção de  $^{14}\text{C}$  nos detectores.

### 3.3.5 Imã analisador de Energia

Seletores magnéticos ou eletrostáticos são necessários após o estágio de aceleração para eliminar íons indesejáveis através da seleção da energia.

Cada estado de carga tem uma probabilidade.

A escolha do estado de carga é feita de modo a otimizar a transmissão do feixe e minimizar a interferência, pois um elemento pode ser confundido com o  $^{14}\text{C}$  dependendo do estado de carga, por exemplo o  $^7\text{Li}_2$  com estado de carga +2 pode ser confundido com o  $^{14}\text{C}$ . O estado de carga é escolhido, de forma eliminar possíveis moléculas interferentes.

No caso dos aceleradores do tipo tandem, ou seja, com dois estágios de aceleração, o *stripper* tem o papel de proporcionar o aumento da energia do feixe, já que positivo ele continua a ser acelerado no segundo estágio e, com estados de carga maiores ele pode ganhar mais energia ainda.

Depois que passa pelo stripper o íon fica positivo e ele precisa ficar positivo, pois ele será acelerado novamente, no caso do Tandem, e aumenta a energia, por exemplo, um estado de carga +4 aumenta a energia 4 vezes.

### 3.3.6 Sistema de detecção

O sistema de detecção é formado pelo detector e copos de Faraday.

O detector identifica íons que tem a massa e número atômico selecionado.

Os copos de Faraday medem a corrente dos isótopos estáveis e assim pode ser medida a razão isotópica.

O  $^{14}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  são medidos em copos de Faraday, fora da linha do feixe, pois eles são muito intensos, comparados com o  $^{12}\text{C}$ . Assim, estes isótopos não podem ser medidos no detector, pois devidos suas intensidades destruiriam o detector.

Já o  $^{12}\text{C}$  é medido no detector, por ser menos intenso não gera corrente suficiente para ser medido em copos de Faraday.

### 3.3.7 Análise dos dados

Para análise dos dados, em geral, é utilizado a razão  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  devido à similaridade entre os parâmetros e essa razão tem menos correções.

A partir do feixe coletado no detector e nos copos de Faraday, a análise é feita. A normalização dos resultados é feita com a amostra de de ácido oxálico fornecida pelo National Bureau of Standards (OX) que em alguns laboratórios utilizam o OX-I no LAC-UFF é utilizado o OX-II. Os níveis de fundo são subtraídos do resultado da amostra, com uma amostra de material livre de radiocarbono. Materiais de referência provenientes da agência internacional de energia atômica IAEA, cujas razões isotópicas são bem estabelecidas, são utilizados para garantir o controle de qualidade dos resultados.

Cumprindo com todas essas condições para datação de radiocarbono, são utilizados aceleradores do tipo tandem e SSAMS.

### 3.4 O acelerador UCI

O Keck Carbon Cycle Accelerator Mass Spectrometry Facility/University of California, Irvine (KCCAMS/UCI) é baseado em um sistema compacto de AMS construído pela National Electrostatics Corporation (NEC) e tem uma tensão de 0.5MV.

A diferença fundamental do acelerador da UCI para o acelerador do LAC-UFF é que o acelerador eletrostático fica num terminal de alta tensão com um gás argônio em um cilindro gigante, este gás é utilizado um gás para não ter descargas elétricas. Em geral é usado o SF<sub>6</sub>, por causa da energia, para o isolamento elétrico (Gove et al.; 1980) e (Young et al.; 2008).

O acelerador na UCI é do tipo tandem, com dois estágios de aceleração, conforme a figura abaixo.

O terminal acelerador contém um gás de alta densidade de recirculação (2microgram/sq cm de argônio), com duas bombas turbo para manter o melhor vácuo possível no tubo acelerado. O tanque onde fica o acelerador é preenchido com um gás de alta pressão (80psi), o hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>), para o isolamento do terminal de alta tensão. Em seguida, os íons positivos são empurrados para fora do terminal, em

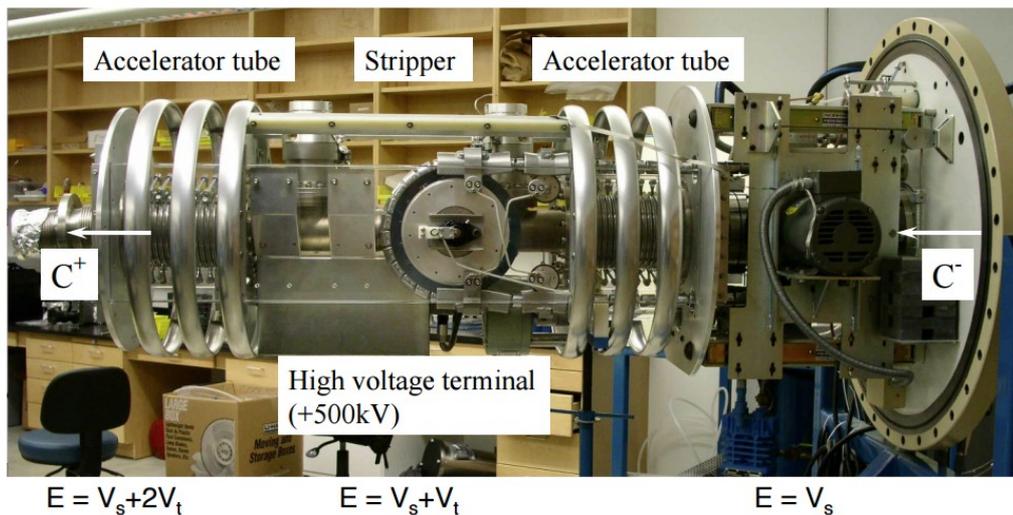


Figura 3.3: Tubo acelerador UCI com 2 estgios de acelerao e o *stripper* entre eles.

direo ao sistema analisador de energia que fica no potencial da Terra.

A silicon solid state ionization detector at the end of the beam line measures particle energies to distinguish <sup>14</sup>C from noise

### 3.5 O acelerador de Oxford (ORAU)

O acelerador de Oxford foi construdo pela High Voltage Engineering Europa (HVVE) possui uma tenso de 2MV (Bronk Ramsey et al.; 2004). O modelo construdo foi baseado em um Tandatron de 3 MV. Assim como o acelerador da UCI, o de Oxford, tambm e do tipo tandem e possui 2 estgios de acelerao.

O sistema de injeo e simultneo, que e a principal diferena, alm da energia, para os outros dois aceleradores descritos e utilizados para a mediao das amostras nessa tese de doutorado.

A injeo simultnea, permite a mediao dos 3 isotopos do carbono ao mesmo tempo, a principal vantagem e que a corrente que e utilizada para a medida dos 3 isotopos e a mesma, oferecendo uma maior precisao, quando comparada a injeo sequencial, mas essa tambm se torna a grande desvantagem, pois sendo a mesma

corrente, se a corrente não for estável ou não for em quantidade suficiente, o último isótopo medido não será medido com tanta exatidão (Gott dang et al.; 2001).

Segundo (Gott dang et al.; 2001), para essa injeção simultânea são necessários 5 filtros no sistema de alta energia.

Em Oxford estão tentando instalar uma fonte gasosa, ao invés de inserir os catodos com os grafites na fonte de íons, as amostras serão levadas para a fonte de íons na forma de  $\text{CO}_2$ , o que diminui o tempo e gasto na redução do  $\text{CO}_2$  à grafite.

### 3.6 O Single Stage AMS - SSAMS LAC-UFF



Figura 3.4: O Single stage AMS - SSAMS do LAC-UFF

O single stage AMS (SSAMS), acelerador com um único estágio de aceleração, com capacidade máxima de 250kV, fabricado e instalado pela National Electrostatics Corporation (NEC).

A roda possui 40 posições.

O sistema de injeção sequencial, com ciclos rápidos, tem o objetivo de minimizar os efeitos de flutuações na saída da fonte de íons. No caso do sistema de injeção do LAC-UFF os isótopos passam com o seguinte intervalo de tempo...

### **O esquema de injeção sequencial**

No sistema de injeção sequencial, passa um isótopo de cada vez. No caso do SSAMS-LACUFF, o  $^{12}\text{C}$  é injetado por cerca de  $150 \mu\text{s}$  por ciclo, os átomos com massa 13 são injetados durante cerca de  $300 \mu\text{s}$  e os átomos com massa 14 são injetados o restante do tempo, cerca de 99% do tempo de cada ciclo.

Os parâmetros alterados pelo sequenciador são: MBS (Magnet Bias Sequencer), YSTER e o SPAD, enquanto os campos magnéticos, a lente Einzel, a pressão no gás do stripper e a tensão no ESA (todos ajustados para o feixe de  $^{13}\text{C}$  e os campos recalculados para a massa 14) permanecem inalterados (Manual da NEC). O modo tuning dos ímãs significa que o ímã varia sua corrente automaticamente para atingir o valor de controle do campo magnético ou para varredura dos parâmetros.

Colocar figura do esquema de injeção sequencial.

No SSAMS do LAC-UFF, utilizamos o estado de carga +1, pois o estado de carga sendo ímpar, elimina o  $^7\text{Li}_2$ . E para esse estado de carga a energia é mais intensa. No caso do SSAMS não é utilizado esse gás, o acelerador fica aberto pro ar, mas dentro de uma gaiola de Faraday devido a alta energia. A medida é feita em ciclos. 1800 ciclos garante a estatística.

Sistema automatizado.

Detector de silício barreira de superfície. Esquema do acelerador da UFF

Recentemente Maikel Castro em seu trabalho de doutorado desenvolveu um programa para análise dos dados (? ). Um novo software para análise de dados de idades de radiocarbono.

### **Vantagem de usar SSAMS**

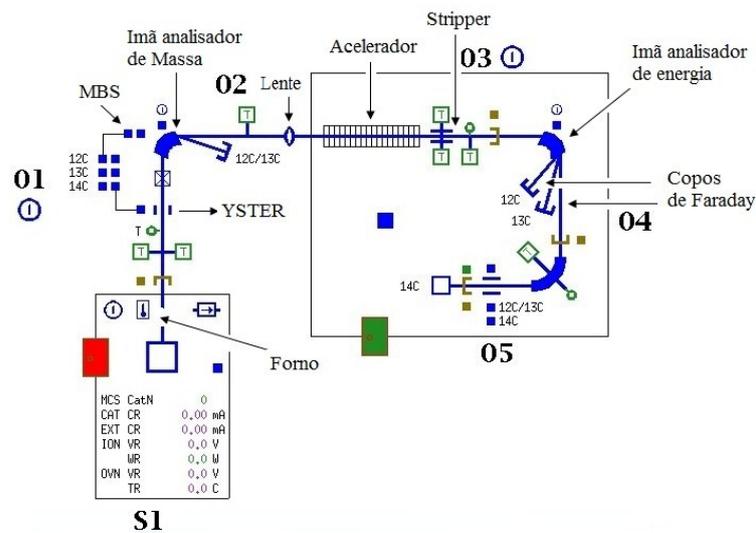


Figura 3.5: Esquema do acelerados SSAMS do LAC-UFF

- Pode-se baixar a energia, o que diminui o preço.
- Não é necessário isolar o tubo acelerador. Para isolar é necessário usar o SF6.
- O tubo acelerador pode ser aberto pro ar.
- Com a energia grande aumenta a descarga elétrica, na prática, com centelhas não consegue fazer medidas.

### Vantagem do Tandem

Os aceleradores do tipo tandem podem ser usados para vários elementos, o SSAMS só pode ser usado para o  $^{14}\text{C}$ .

# Capítulo 4

## A Torá

A Torá é composta pelos cinco primeiros livros da Bíblia Hebraica: Gênesis, Êxodo, Levíticos, Números e Deuteronômio. Também conhecido por Pentateuco, o texto escrito por Moisés é reconhecido tanto por Judeus e Cristãos como sendo a primeira parte da revelação divina para a humanidade (Araújo; 2006). Neste trabalho foi estudada a Torá originária da coleção Egípcia, depositada no Museu Nacional da UFRJ situado na cidade do Rio de Janeiro.

De acordo com registros históricos, Dom Pedro II, imperador do segundo reinado brasileiro, comprou esses pergaminhos em sua segunda viagem à Europa, no período entre 1876 e 1877. A Torah foi compilada exclusivamente em hebraico quadrático. Inicialmente a Torá foi acreditada ser do século 10.

### 4.1 Estudos paleográficos e estilísticos

Os estudos paleográficos e estilísticos foram realizados pelo Carlos Araújo, durante o seu mestrado, onde ele estudou o livro de gênesis, com o objetivo de confrontar a época da escrita da Torah. Este trabalho teve continuidade durante o seu doutorado.

A primeira análise desse manuscrito foi uma revisão crítica do livro de Gênesis (rolos 1, 2 e 3) e recentemente o livro de Deuteronômio foi estudado. Um estudo estilístico e paleográfico foi feito com base na confrontação textual entre cópias de Massorético antigo e medieval antigo (Araújo; 2006) (Araújo; 2012).

Os Massoretas foram grupos de judeus escriba-estudioso que trabalharam entre o século 6-7 e o século 10. E compilaram o sistema de pronúncias e guias gramaticais na forma de notas diacríticas na forma externa de texto bíblico, na tentativa de fixar a pronúncia, divisão de versos e parágrafos e a escoriação da Bíblia judaica (Wegner; 1999).

Como referência do período inicial Massorético foram utilizados os seguintes livros, com o objetivo de confrontar a época em que a Torah foi escrita: o Codex Leningradensis B19a transcrito na edição crítica Bíblia Hebraica Stuttgartensia, da tradição Bem Asher, manufaturada em 1008/9 AD (Eliger e Rudolph; 1997) e como referência do período Massorético mais antigo, foi usada a Bíblia rabínica, uma reedição de 1525 Venice (Hayyin; 1972). Também foi usada, uma edição contemporânea presente do velho testamento hebraico. Editado pela sociedade estrangeira e britânica em 1958 (Snaith; 1958).

A partir da comparação entre as variáveis textuais presentes no manuscrito estudado e as outras referências de períodos distintos de texto hebraico foi possível corroborar a hipótese de que tais variáveis descendem de uma ortografia comum para textos tardios massoréticos medievais. Entre as características observadas, foi percebida a ausência de *matres lectionis* (isto é, o uso de certas consoantes para indicar uma vogal), tais como iode WAW e em certas palavras, devido à sua leitura em desuso em favor de uma vocalização defeituosa consolidada dentro dos círculos massoréticos. O número de colunas por folha também é uma evidência de sua cronologia. No texto percebe-se a presença de três e quatro colunas por folha, enquanto os mais antigos manuscritos Massoréticos apresentam apenas três

colunas por folha (figura 4.1).

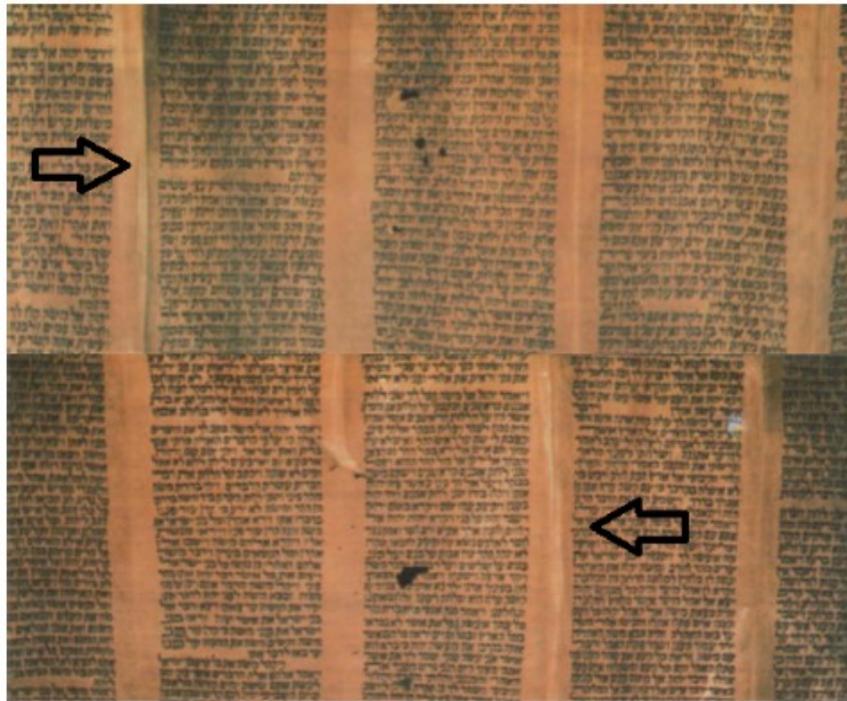


Figura 4.1: Exemplo de 3 e 4 colunas por folha. A seta marca a borda da página.

Outra característica importante observada são os pequenos pontos entre os versos que são coincidentes com um sinal Massorético pasuq sof (dois pontos verticais). No manuscrito estudado, esses pontos são marcas de baixo relevo, provavelmente feitos com um instrumento afiado. A figura 2a mostra um fragmento do livro de Gênesis e as setas apontam para a divisão das bordas. Levando-se em conta que a introdução da divisão numérica de versículos da Bíblia hebraica impressa está associada ao ano 1560 AD (Dolo; 2012), a fabricação do manuscrito estudado seria limitada a ser posterior a este ano.

A figura 2b mostra o mesmo fragmento do Biblia Hebraica Stuttgartensia. Além disso, é importante notar que a tinta utilizada no manuscrito estudado é muito bem preservada, apresentando legibilidade e estabilidade da cor. Características de textura podem ser observadas, que sugerem a falta de uso em oposição aos fó-

lios normalmente polido em superfície de manuscritos mais velhos. Pode-se supor que o manuscrito teria sido feito para fins comerciais. Além disso, as divisórias observadas não são comuns em manuscritos usados em liturgia da sinagoga.



Figura 4.2: Pontos entre palavras coincidem com o sinal massorético sof pasuq. Fragmentos do livro de Gênesis (a) do manuscrito estudado e (b) o velho testamento hebraico editado pela sociedade estrangeira e britânica em 1958.

A partir do estudo paleográfico e estilístico é possível inferir que a Torá em questão não poderia ser anterior ao século 16. Para verificar essa hipótese a técnica de datação por radiocarbono foi utilizada.

Os erros encontrados a partir do estudo paleográfico da Torá, levariam um escriba a rejeitar a confecção do fólio (uma página do pergaminho). Quando rejeitado, o pergaminho era considerado passul (nome como era chamado o pergaminho que continha erros) e enterrado numa guenizá (manuscritos escritos em hebraico ou não, rejeitados e preservados pelos Judeus), estes pergaminhos com erros não eram utilizados nas sinagogas. Não eram permitidos manuscritos escritos fora do padrão massorético. (Araújo; 2012).

Embora a técnica de radiocarbono tenha sido utilizada para datação de pergaminho desde os primórdios do seu desenvolvimento (Bonani et al.; 1992) (Jull et al.; 1995)

(Donahue et al.; 1992) (Rasmussen et al.; 2001)(Rasmussen et al.; 2009)(Santos et al.; 2010)

a curva de calibração não permite uma precisa determinação da idade de calendário devido às flutuações na curva de calibração, como consequências da atividade solar e a grande quantidade de carbono morto proveniente da queima de combustíveis fósseis, adicionado na atmosfera desde o século 18. É completamente impossível distinguir datações dentro do intervalo 1700-1950 (Jull; 1998). Por outro lado, seria possível descartar a possibilidade de datas muito antigas como do século 10. Portanto, a análise de radiocarbono do manuscrito estudado poderia ser útil para verificar a hipótese paleográfica.

## 4.2 Composição da Torá

O conjunto dos nove rolos foi feito do couro de animal com uma cor vermelha, que não é usual, foram costurados com linho e escritos com tinta preta. Fisicamente, a Torá é um pergaminho, feito a partir de pele de animal, e é composta principalmente de colágeno (Kennedy et al.; 2003).

Para a confecção da Torá eram utilizados animais considerados puros (cabra, carneiro, cordeiro, ovelha).

O preparo do couro do animal para a escrita envolve uma série de tratamentos, dependendo da experiência do artesão.

Alguns artesãos utilizavam pó de pedra-pomes sobre o couro do animal, assim que retirado, essa prática era feita com o objetivo de melhorar a superfície do pergaminho de forma a permitir que as tintas penetrassem mais profundamente no couro. Outros materiais utilizados eram pastas e pós de compostos formado por cálcio, a fim de remover a gordura, facilitando a escrita evitando que ela escorresse e manchasse o couro. Esses compostos de cálcio podem possibilitar a contaminação de  $^{14}\text{C}$  morto e gerar idades aparentemente mais antigas.

Para que o pergaminho ficasse branco e fino, eram utilizadas pastas de cal de consistência fina, ovos, farinha, e leite sobre a pele retirada do animal. Durante esses tratamentos eram introduzidas substâncias que resultariam na cor final do pergaminho. A cor avermelhada do pergaminho analisado no presente trabalho é devido ao uso de tons castanhos no preparo feito pelos escribas.

### 4.3 Contaminação

Como a Torah é um material feito de couro de animal, é necessário o uso de material para manter a conservação do material.

Possíveis contaminantes da Tora:

cola ou óleo de rícino

Com isso, são necessários tratamentos químicos específicos para a remoção de cada material utilizado para a conservação. Para isso, foi realizada uma grande pesquisa bibliográfica, afim de obter o mais adequado tratamento químico, incluindo a remoção dos contaminantes, que afetam a acurácia dos resultados.

A análise de pergaminho por radiocarbono foi realizada em vários trabalhos durante as últimas décadas (Bonani et al.; 1992)(Jull et al.; 1995)(Donahue et al.; 1992)(Rasmussen et al.; 2001)(Rasmussen et al.; 2009)(Santos et al.; 2010)(? ? ). Um dos primeiros pesquisadores a datar o manuscrito do Mar Morto usando a técnica de datação por  $^{14}\text{C}$  foi o inventor desta técnica Willard F. Libby na Universidade de Chicago. Libby datou a linha da costura do Livro de Isaías do original Manuscritos do Mar Morto (Berger et al. 1972) (Libby; 1952).

Em relação ao tratamento químico para a datação dos rolos do pergaminho, foi usado o tratamento químico normal de ácido-base-ácido (ABA) em [Bonani et. al, 1992]. No entanto, observou-se que o pergaminho não sobreviveu a molaridades

fortes, propondo-se um tratamento químico com fraco ABA (0,05 M de HCl, NaOH 0,01 M e 0,05 M HCl) a temperaturas moderadas (40-60°C).

Mas conforme (Henry et al. 1994) pergaminhos são extremamente sensíveis a mudanças na umidade relativa do ar, temperatura e luz, o que acelera as reações oxidativas que levam à degradação das fibras de pergaminho, mídia e pintura, incluindo o desbotamento de cores de pintura. O pergaminho desidratado a temperaturas elevadas e pode também induzir uma contração irreversível da pele e os danos para a estrutura do colágeno. Outra questão importante é a necessidade de remover os materiais usados possivelmente para a conservação, como a cola ou óleo de rícino. Cola à base de petróleo usado para reparação reduziria a concentração de radiocarbono levando a aparentemente idades mais velhas, enquanto óleo de rícino, usado para a visibilidade da escrita, contém carbono moderno aparentemente levando a idades mais jovens ( ? ? ). (Brock; 2013) aplicou vários métodos de pré-tratamento para investigar a eficiência de remoção de possíveis contaminantes. Os tratamentos químicos que foram mais bem sucedidos foram o ABA e a extração de colágeno.

No que diz respeito a cor vermelha do pergaminho, dependendo da natureza do corante de idade de carbono podem ter sido incorporados ao pergaminho. No entanto, de acordo com Reed ( ? ) os primeiros curtidores usados para banhar as peles de animais em um licor que consistia em solução aquosa quente de matéria vegetal constituída por pequenos ramos, caules, folhas, nozes e frutas de plantas verdes suaves e/ou madeira, casca e galhas de arbustos e árvores. Portanto, se qualquer carbono foi aderido ao pergaminho por esta via seria de origem contemporânea.

A fim de apoiar a análise crítica do estudou da torá coletamos uma amostra de cada um dos nove pergaminhos no Museu Nacional ( ? ).

## 4.4 Materiais e métodos

Pequenos fragmentos, a partir das bordas, foram cortadas com uma lâmina e bisturi. As amostras de pergaminho aparentavam um elevado grau de conservação e pareceu ser relativamente limpa. Um pedaço do fio de linho usado para ligar as folhas também foi datado para comparação. As amostras foram preparadas no Laboratório de radiocarbono da Universidade Federal Fluminense (UFF-LAC) no Brasil.

Foram coletadas uma amostra de cada um dos nove rolos e de um dos rolos (rolo 4) foi coletada a linha utilizada para a costura do pergaminho.



Figura 4.3: Fotos da amostragem da Torá no Museu Nacional da UFRJ

Após inúmeras pesquisas à literatura, o tratamento químico mais adequado e que foi utilizado neste trabalho, teve referência em (Brock; 2013).

Para o tratamento químico foi utilizado uma quantidade de 3-10 mg do pergaminho, em seguida as amostras foram submetidas a uma lavagem sequencial com solventes para remover os lipídios e tratamentos potenciais de conservação (Brock; 2013). Hexano (45°C, 1 h); acetona (45°C, mínimo de 1 h); 2x 1:1 de metanol:clorofórmio (temperatura ambiente, 1 h cada). As amostras foram deixadas secando de um dia para o outro para assegurar a completa remoção dos solventes. O pré-tratamento químico foi seguido de um ABA leve: HCl (0,5 M, 30 min);

NaOH (0,1 M, 20 min); HCl (0,5 M, 1 h) e lavagem com água ultra-pura. As amostras foram liofilizadas durante 24 horas para garantir a secagem completa.

As amostras pré-tratadas foram queimadas em tubos de quartzo com óxido cúprico e um fio de prata em um forno de mufla a 900°C durante 3 h e purificada por meio de gelo seco/etanol e armadilhas de nitrogênio líquido. A grafitação foi realizada utilizando zinco e hidreto de titânio, com ferro como catalizador em tubos de Pyrex<sup>R</sup> selados e assados numa mufla a 520°C durante 7 h, como descrito no capítulo 1 do presente trabalho.

## 4.5 Resultados e discussão

As idades de radiocarbono convencionais para cada um dos pergaminhos são apresentadas na Tabela 1. A calibração foi realizada com OxCal versão 4.2 (Bronk Ramsey; 2009) utilizando o software de curva IntCal13 (Reimer et al. 2013) dentro de um intervalo de confiança de 2 sigmas.

Os resultados da idade calibrada e as distribuições de probabilidade modeladas são apresentados na figura 3. A área abaixo da curva de preta é a distribuição modelada, enquanto a área branca representa a calibração independente de cada idade. A partir da calibração independente dos rolos 3, 4 e 5 as idades podem ser tão antigas quanto 1469 cal AD. O resultado para a linha a costura está na mesma faixa etária dos pergaminhos. Embora o chamado “lacuna Stradivarius” (Jull; 1998) na curva de calibração não permite estimativas mais precisas, idades recentes, como o século 10 podem ser descartadas.

Partindo do pressuposto de que todos os pergaminhos foram fabricados ao mesmo tempo, a melhor coisa a fazer era combinar todos os resultados. Além disso, é sabido, a partir dos registros históricos que a Torah foi comprada em uma data específica. Portanto, foi utilizado um modelo que leva em conta que todos os

pergaminhos pertencem a uma fase comum que é limitada por uma fronteira cultural: a viagem de D Pedro II para a Europa em 1876-1877.

O início da fase na faixa de 2 sigmas é o intervalo de 1456- 1637 cal  $^{14}\text{C}$  yr BP e o período final 1687-1848 cal anos AP  $^{14}\text{C}$ , por isso, a partir do modelo de fase seria mais provável que o pergaminho tenha sido fabricado entre os séculos 17 e 19. Os resultados corroboram a análise textual do documento, indicando que a Torá estudada não é tão antiga como se acreditava inicialmente.

Rolo	Texto	LAC-UFF code	Idade $^{14}\text{C}$ BP
Rolo 1	Gn 1.1 - 3.21	140405	219 $\pm$ 43
Rolo 2	Gn 20.6 - 31.1	140406	417 $\pm$ 36
Rolo 3	Gn 32.29 - Ex12.26	140407	330 $\pm$ 35
Rolo 4	Ex 12.27 - 21.25	150042	291 $\pm$ 37
Rolo 5	Ex 21.26 - 36.2	150043	235 $\pm$ 33
Rolo 6	Lv 4.22 - 17.6	140408	210 $\pm$ 35
Rolo 7	Lv 20.22 - Nm 25.15	140409	145 $\pm$ 20
Rolo 8	Nm 26.16 - Dr 26.4	140410	113 $\pm$ 31
Rolo 9	Dr 26.5 - 34.12	140411	259 $\pm$ 32
Linha rolo 4		150044	98 $\pm$ 32

Tabela 4.1: Resultados das idades dos rolos da Torá.

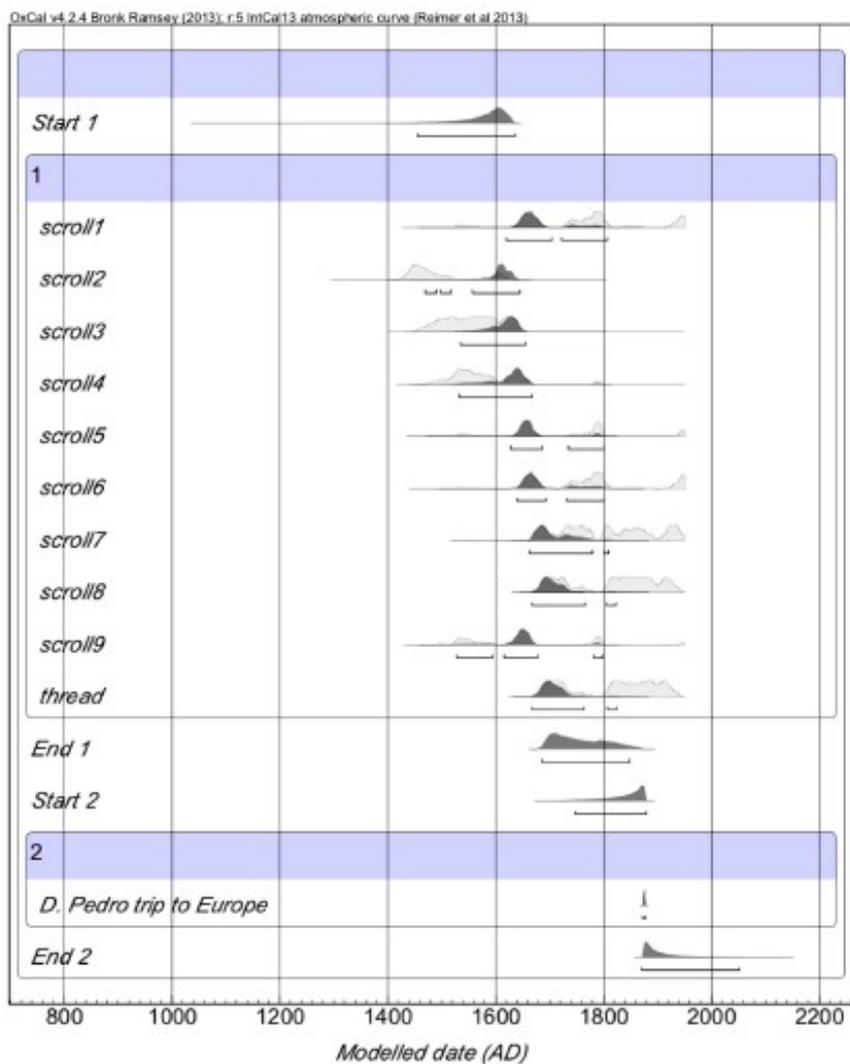


Figura 4.4: Modelo cronológico para o grupo de rolos e a linha com um intervalo de 2 sigmas. Datas modeladas considerando uma fase limitada pela viagem de Dom Pedro II ao Egito.

# Capítulo 5

## Cerâmica

As amostras utilizadas nesse capítulo da tese foram analisadas no laboratório da Universidade de Oxford (ORAU) e no laboratório de radiocarbono da UFF, LAC-UFF. O trabalho na universidade de Oxford foi realizado no ano de 2015, no período de doutorado sanduíche durante 3 meses com supervisão do Dr Christopher Bronk Ramsey, orientação do David Chivall e financiamento do CNPQ. As análises subsequentes foram realizadas no LAC-UFF.

### 5.1 Introdução

A cerâmica é um dos vestígios mais importantes recuperados em sítios arqueológicos. Não só é um registro de ocupação humana, mas também os seus padrões e formas podem estar relacionadas com utilizações e culturas específicas. No Brasil, uma das culturas pré-coloniais mais bem documentadas é a Tradição Tupi Guarani, uma vez que mostra grande semelhança com os relatórios e registros iconográficos deixadas por cronistas europeus sobre as populações nativas que ocuparam o litoral brasileiro no início do século XVI. Entre os Tupi Guarani, na costa sudeste, hábitos e crenças da chamada população Tupinambá, descrito

nas crônicas, desempenham um papel significativo na reconstrução das culturas pré-coloniais

Quanto à análise de radiocarbono de registros arqueológicos, embora a cerâmica seja o material mais abundante encontrado em sítio Tupi Guarani, carvão vegetal e ossos são geralmente os materiais mais usados para a datação devido à complexidade de se datar cerâmicas. No entanto, em regiões tropicais, o solo pode ser muito ácido, os ossos são facilmente degradados e o colágeno, muitas vezes não é preservado. Carvão, por outro lado, nem sempre é abundante em tal contexto. O Carvão é, em geral, encontrado em fogueiras que poderiam ter sido recicladas ao longo de muitos anos ou dispersas dentro do sítio arqueológico, raramente fornecem um contexto bem definido (REF). Além disso, apesar de ser a fonte mais frequente de informação cronológica, amostras de carvão podem ser afetadas pelo efeito da madeira velha (McFadgen, 1982). Por isso, em contextos com uma má seleção de materiais para datação, a datação de cerâmica pode fornecer informações cronológica importante.

A cerâmica é um material muito complexo, uma vez que é uma mistura de vários compostos de uma potencialmente grande variedade de idades (Hedges et al., 1992). A base da mistura é de barro, que são geralmente recolhidos a partir do solo em regiões vizinhas, possivelmente levando a idades mais avançadas do que o período de ocupação. O uso de cerâmica dentro do sítio está relacionado principalmente ao processamento de alimentos ou enterramentos, e às vezes restos de alimentos, resíduos de carvão e, eventualmente os próprios cacos de cerâmica podem ser usados para datar. Por esta razão, é crucial entender qual fração do material irá fornecer datas contemporâneas com a ocupação. Para serem mais acurados, os protocolos de preparação de amostras para datação por radiocarbono da cerâmica devem levar em conta as diferentes frações químicas e materiais residuais associados quando estes estão disponíveis.

Uma grande quantidade de material cerâmico é encontrada, o que é bem característico desses sítios de populações ceramistas. Através das características de forma e cores ou material usado na produção cerâmica é possível identificar a época ou um intervalo de tempo de ocupação de um sítio arqueológico.

Com a técnica de AMS vários tipos de material podem ser datados, como carvão, madeira e concha que geralmente são encontrados em sítios arqueológicos, mas infelizmente nem sempre esses materiais são encontrados ou então são encontrados em más condições de conservação, o osso, por exemplo, em um solo com ph muito ácido ele se deteriora e não conserva o colágeno presente e que é a parte do osso que é isolada para a datação por AMS (Hoopes Barnett 1995, Zazzo et al. 2009; Talamo et al. 2011; Sealy et al. 2014), como será visto no capítulo 6.

Em geral, a maior parte de material encontrado são cerâmicas, que são usadas para cozimento dos alimentos (Hedges et al. 1992; Nakamura et al. 2001; Scheel-Ybert et al. 2008; Buarque 2009) ou para urna funerária (Hedges et al. 1992; Scheel-Ybert et al. 2008; Beauclair et al. 2009; Buarque 2009; Scheel-Ybert et al. 2013). Às vezes nenhum material além das cerâmicas é encontrado.

## 5.2 Produção das cerâmicas

A constituição da cerâmica é basicamente argila mais antiplásticos, também conhecido como temperos. As argilas são silicatos de alumínio com diferentes graus de hidratação e uma grande quantidade de impurezas, sua fórmula básica é:  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

A argila é encontrada na superfície terrestre é um material natural de extrutura terrosa e granulação fina. São constituídas de argilominerais que dão a plasticidade, dependendo de onde é encontrada, pode conter outros materiais não argilomateriais (quartzo, hematita, mica, etc), matéria orgânica e outras impu-

reas. O local de extração da argila influencia diretamente as propriedades e composições da cerâmica.

A argila tem variação de cor em cada região (branca, vermelha). Ceramistas antigos buscavam argila para as cerâmicas perto dos seus assentamentos, essa argila pode ser proveniente de moinhos de argila ou de afloramentos de argila pura em cavernas ou pedreiras.

Na produção das cerâmicas são usadas partículas antiplásticas ou temperos (grãos de areia, cinzas de casca silicosa, casca de árvore, conchas, cascos moídos, carvão vegetal, espícula de esponja, etc.) que são misturadas ao barro para evitar rachaduras na cerâmica durante a queima. Alguns desses materiais antiplásticos são específicos de algumas regiões, como, por exemplo, as espículas de esponja que é um material que se desenvolve somente na Amazônia, sendo assim, possível, identificar a origem da cerâmica de estudo.

Esses temperos podem identificar a localização da origem da matéria-prima e ajuda a caracterizar vários grupos culturais.

Um resumo de como a cerâmica é feita. Inicialmente é feita a escolha da argila, esta é então peneirada para a retirada de impurezas. Em seguida, o oleiro acrescenta ao barro os materiais antiplásticos, amassa a pasta com um pilão tornando-a homogênea. A mistura passa por um processo de modelagem ou roletes e assim o barro toma a forma desejada. Cada técnica deixa sua marca. O oleiro deixa a peça secar inicialmente à sombra para não rachar e depois queima em fogueira simples.

### **5.3 Fontes de Carbono na cerâmica**

A argila é a fonte de datação mais antiga nas cerâmicas, pois elas estão na natureza por alguns anos. Assim a datação do carbono total da amostra pode

resultar em datações mais antigas (Gabasio et.al.1986).

O problema é que esse tipo de material é muito complexo de ser datado pois o carbono em cerâmicas pode ser proveniente de várias fontes (Hedges, 1992). Devido essa dificuldade Hedges et al. 92 testou várias maneiras de datar cerâmicas, isolando várias frações de diferentes fontes de carbono da amostra. Para uma datação mais precisa pode ser considerado a datação do carbono relativo ao antiplástico misturado à argila, mas alguns desses antiplásticos desaparecem durante a queima (Evin et.al. 1989 e Hedges et.al. 1992).

Os antiplásticos parecem ser a principal fonte de carbono. As datações podem ser mais antigas se esses antiplásticos forem carbonato de cálcio (proveniente de conchas quando misturadas), são usadas. Podemos evitar o carbono da argila por queima a baixas temperaturas da amostra. Quando estes restos não estão disponíveis, a cerâmica com pasta homogênea pode ser o único material carbonáceo em um sítio e os melhores restos de atividade humana.

Evin 1989 e Gabasio 1986, produziram cerâmicas simulando condições primitivas e variando alguns parâmetros, como a quantidade de ingredientes. Os fornos foram construídos simulando um forno Neolítico.

Nessa pesquisa foi usada argila natural inicialmente sem carbono moderno adicionado e mais tarde foi adicionado uma pequena quantidade de carbono moderno (1-2%), vários temperos foram selecionados com ou sem carbonato de cálcio e a temperatura de aquecimento das cerâmicas foram controladas, para verificar a origem da fonte de carbono na cerâmica.

Resultados mostraram que o resíduo de carbono depende não somente da duração do aquecimento e da quantidade de oxigênio no forno, mas também do tipo da argila. Isto sugere que a quantidade inicial de carbono ligada nas argilas dos cacos de cerâmica antigas irá influenciar na sua datação.

Segundo Evin 1989, existem seis mais prováveis fontes de carbono na cerâmica.

1. Carbono da argila usada. Essa argila contém uma quantidade variável de matéria orgânica de diversas idades. Argilas de lamas subjacentes perto vegetação de superfície, no entanto, contêm matéria orgânica dos quais datas variam de alguns milhares de anos para infinidade. Este carbono intrínseca na argila pode ser de syngenetic ou secundária origem, mas será sempre mais velho do que a data de utilização pelo oleiro e conseqüentemente, tenderá a aumentar a idade aparente do caco por um desconhecido quantidade.

2. Carbono a partir do tempero ou antiplástico adicionado à argila; qualquer material carbonoso usado no tempero será contemporâneo à atividade do oleiro e é geralmente uma fonte útil para datar.

3. A partir do carbono do combustível do forno; a fumaça do forno pode entrar na cerâmica já que ela é muito porosa. O combustível usado é madeira ou capim seco simultâneo com fabricação da cerâmica.

4. Carbono proveniente de resinas ou outras substâncias aplicadas na cerâmica;

5. Carbono derivado do uso doméstico da cerâmica; Deposição de fuligem, depósitos internos de alimentos ou resíduos, tais como lipídios e proteínas. Não há garantias de que um caco de cerâmica irá conter quantidades apreciáveis de qualquer um desses materiais.

6. Carbono a partir da contaminação geoquímica. Tratamento químico com hidróxido de sódio ou pirofosfato elimina esse carbono secundário.

O peso e idade relativa de cada tipo de carbono têm diferentes efeitos sobre a determinação de  $^{14}\text{C}$  do carbono total das amostras, resultando em datações diferentes.

A quantidade de temperos utilizados na cerâmica, por exemplo, se a quantidade de conchas adicionadas à mistura da argila for maior irá resultar em uma idade

mais antiga.

A cerâmica é muito porosa e absorve uma grande quantidade de material húmico ou fuligem durante a queima. Resultados das amostras feitas por Evin 1989 mostram que as amostras antes do tratamento químico com base deram idades mais recentes do que após o tratamento químico com base. Sendo assim, qual a melhor fração da cerâmica a ser datada? Qual a fração é mais confiável?

Ao final da sua pesquisa Evin 1989, propõe as três mais prováveis fontes de carbono na cerâmica. É descartado os três últimos itens sugeridos inicialmente. Carbono proveniente de resinas e uso domésticos são mais raros e ocorrem em poucas quantidades. O carbono devido à contaminação do solo é eliminado durante o tratamento químico, assim como as fontes de carbonato de cálcio.

Carbono da argila

Carbono dos temperos: em condições de oxidação, o carbono do temperamento desaparece quase por completo, qualquer que seja o material. Assim, se uma grande quantidade de temperamento vegetal pode ser vista em cacos arqueológicos de cerâmicas, eles não são adequados para a datação, pois o carbono do temperamento deve ter desaparecido no forno.

Conclui-se que até mesmo cacos de cor escura obter a maior parte do carbono a partir da argila ou do temperamento e não a partir do fogo.

Hedges 1992 também descreve as fontes de carbono na cerâmica. A data da cerâmica se refere à data de fabricação ou a utilização da panela.

O carbono residual contemporâneo à fabricação é mais provável ter sido incluído com o tempero e ter sobrevivido à oxidação durante à queima. Outra possibilidade é a absorção de fuligem durante à queima.

Na utilização da cerâmica para o cozimento tem deposição da fuligem, depósitos internos de alimentos ou resíduos tais como lipídios e proteínas, mas não há

garantias de que um caco de cerâmica irá conter quantidades consideráveis de qualquer um desses materiais.

## 5.4 A cultura Tupinambá

As amostras de cerâmica analisados neste trabalho são provenientes de sítios arqueológicos relacionados com populações Tupi do Brasil que empreenderam uma enorme expansão territorial. A palavra Tupi é aplicada a um estoque linguística que abrange muitas línguas que se espalham por todo o leste da América do Sul. No Brasil, os dois mais citados, desde a chegada dos europeus têm sido Tupinambá (nordeste e sudeste) e Guarani (Sul) (Noelli 2008).

Os povos Tupinambá e Guarani estão entre as populações indígenas brasileiras mais conhecidas, pois tribos destes agricultores e ceramistas ocupavam intensamente a costa brasileira na época da chegada dos colonizadores europeus, no século XVI. Normalmente, consideram-se Tupinambá os povos que produzem uma cerâmica pintada de tradição policrômica (em tons de vermelho, negro e branco), e que habitaram todo litoral brasileiro ao norte do vale do Paranapanema, na divisa entre São Paulo e o Paraná. Os povos Guarani, característicos da região ao sul deste limite, produzem uma cerâmica incisa, isto é, decorada plasticamente.

Nos documentos escritos e iconográficos sobre esses grupos étnicos existem detalhadas descrições que apresentam fortes similaridades com a cultura material recuperada nos sítios arqueológicos, com ênfase particular nas informações cartográficas, cerâmicas policrômicas e estruturas funerárias. No entanto, etnia e a relação entre cultura material e grupos étnicos continua a ser uma área problemática da análise arqueológica (Jones 1997).

Em função disso, e pela grande profundidade temporal existente entre os sítios, evita-se fazer a associação direta com as informações relacionadas aos grupos his-

tóricos. Assim, a maioria dos pesquisadores empregam o termo tupi-guarani (com hífen) para se referir a grupos historicamente conhecidos e Tupi Guarani (sem hífen) aos conhecidos apenas a partir de registros arqueológicos (Prous 1992). Muitos outros povos diferentes, espalhados por todo o leste da América do Sul, dividem com eles importantes traços culturais, a começar por um mesmo estoque linguístico. Por isso, considera-se que todos tenham tido uma origem comum. Atualmente, existe consenso em situar a origem destas populações na Amazônia, mas os pesquisadores ainda discutem a região em que eles teriam se originado, que teriam sido as rotas de expansão e qual a cronologia dos eventos que conduziram a uma colonização de dimensão continental. O modelo mais aceito e descrito por Brochado (1984) é que a população Tupi tenha se originado na Amazônia e se expandindo para o Brasil. A figura 1 mostra essa dispersão, em que os Guaranis foram para o sul do Brasil, enquanto os Tupinambás foram para a costa do Brasil habitando a costa sudeste e norte do país (Macario et al. 2009).

Rodrigues (1964) sugere que os povos Tupis tenham se originado no estado de Roraima, sudoeste da Amazônia, e se dispersaram conforme a figura 2, os Guaranis indo para o interior em direção ao sul e os Tupinambás indo para o leste em direção a costa e depois subindo para o norte do país.

Durante muito tempo, os principais dados usados para esclarecer estas questões se baseavam em estudos etnográficos (distribuição histórica dos falantes Tupi-Guarani) e linguísticos (especialmente os estudos de línguas aparentadas e a glotocronologia, que procura datar a origem das línguas através do cálculo de taxas de substituição de palavras do vocabulário). Ainda que imprecisas, estas evidências eram consideradas as mais acuradas, devido à raridade dos estudos arqueológicos, especialmente na Amazônia. Até bem recentemente, a maior parte dos autores ainda acreditava que os povos Tupi só poderiam ter saído da Amazônia após 2500 anos AP (antes do presente). Neste caso, as velocidades estimadas

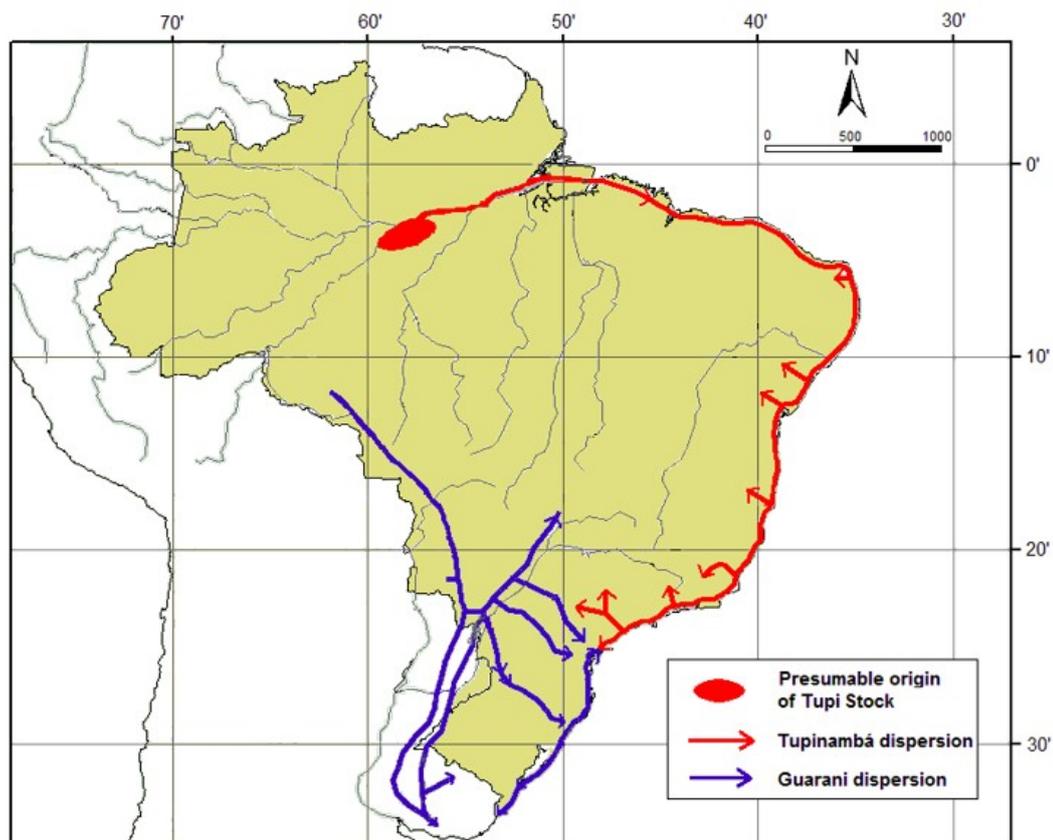


Figura 5.1: Mapa com distribuição dos povos Tupis no Brasil, segundo o modelo de Brochado 1984.

para as migrações faziam com que não se esperasse a presença destes grupos no sul do país antes de cerca de mil anos atrás.

No entanto, a multiplicação de estudos arqueológicos, e consequentemente de datações absolutas, demonstrou que populações Guaraní e Tupinambá podem ter chegado a seus territórios históricos bem antes do que se pensava (Macario et al. 2009; Scheel-Ybert et al. 2008). No estudo desses sítios arqueológicos os principais vestígios da ocupação humana são as peças cerâmicas, cujos padrões de forma e cor, caracterizam os diferentes grupos. Outros vestígios importantes são os ossos humanos e de animais e carvões de fogueira. Devido à acidez do solo, os ossos se degradam e inviabilizam a datação. Os carvões são os vestígios mais frequentemente datados neste contexto. A possibilidade de datar vestígios

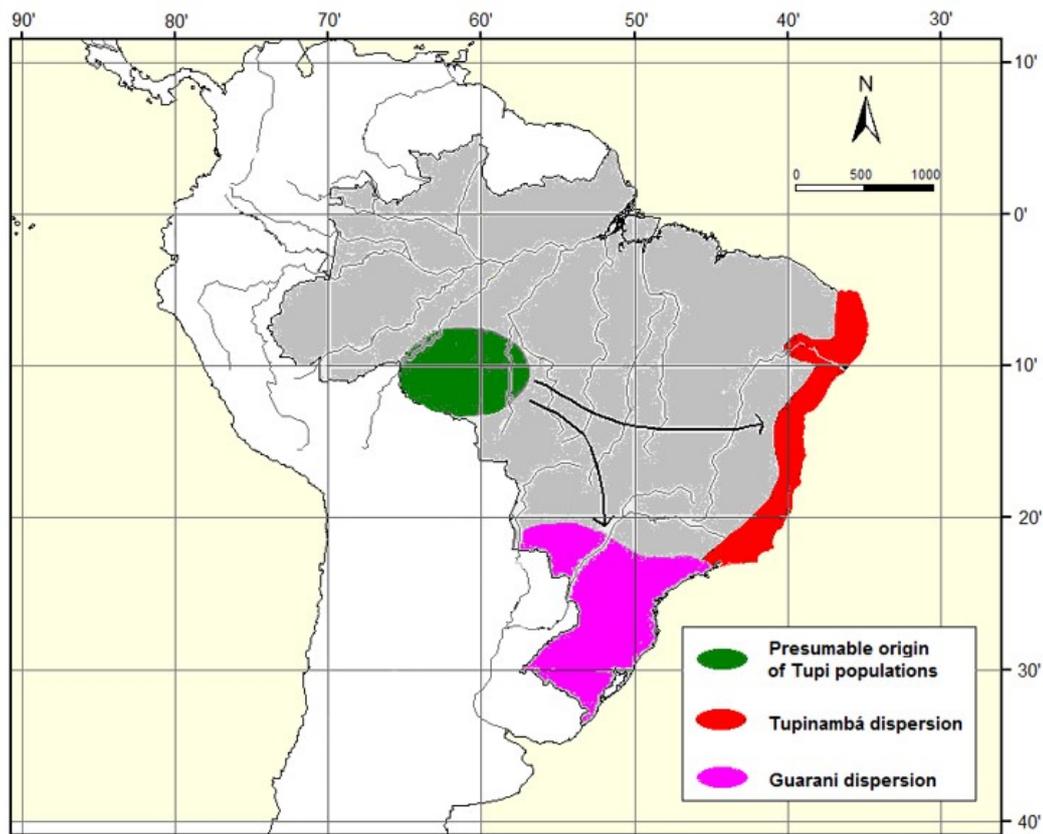


Figura 5.2: Mapa com distribuição dos povos Tupis no Brasil, segundo o modelo de Rodrigues.

orgânicos contidos na pasta da cerâmica se apresenta como uma opção interessante. Alguns laboratórios no mundo utilizam este tipo de amostra para datação (Peacock e Feathers, 2009; Hedges et al 1992; Hart e Lovis; 2014).

A cultura de povos indígenas é conhecida principalmente por relatos de cronistas da época. Relatos estes, encontrados na Carta de Pero Vaz de Caminha (escrivão da expedição de Pedro Alvares de Cabral), em documentos deixados por padres jesuítas e por relatos de europeus como Hans Staden publicou no seu livro Viagem ao Brasil.

Em 1500, quando os Europeus chegaram à América, já existiam habitantes no território brasileiro, uma quantidade grande de sociedades indígenas. Pesquisadores estimam que existiam 5 milhões de habitantes antes das chegadas dos

Europeus (REFERÊNCIA).

Esses indivíduos podem ser divididos em dois grandes grupos de acordo com a língua que falavam. Os **Macro-Jê** – grupo linguístico que incluía povos como os **Bororo** e os **Karajá** – e os **Tupi-Guarani** – grupo formado por povos como os **Guarani**, os **Tupinambá** e os **Carijó**. Os povos falantes das línguas Macro-Jê viviam, em sua maioria, no interior do atual território brasileiro. Já os Tupi-Guarani viviam ao longo de quase toda a costa atlântica.

Os Guarani, também conhecidos na literatura como proto-guarani, que ocupavam as bacias dos rios Paraná, Paraguai, Uruguai e o litoral, desde a lagoa dos Patos (Rio Grande do Sul) até Cananéia (litoral de São Paulo). Os Tupinambá, também conhecidos como grupo proto-tupi, que dominavam a costa desde Iguapé (litoral norte de São Paulo) até o Ceará e os vales dos rios que deságuam no mar. No interior, a fronteira ficava entre os rios Tietê e Paranapanema.

#### 5.4.1 Modo de Vida

Os grupos dos Guarani viviam basicamente da agricultura de coivara, que é uma técnica agrícola tradicional utilizada em comunidades indígenas, os grupos iniciam a plantação através da derrubada e queimada da vegetação nativa e intercalam a plantação. Eles viviam também da caça e da pesca. O milho era o principal alimento cultivado pelos Guarani, e a mandioca amarga (para a produção de farinha) o principal cultivo dos Tupinambá.

As aldeias Tupinambá abrigavam até 2 mil pessoas e eram formadas por quatro a oito malocas dispostas em torno de um pátio central, conforme a figura abaixo.

As aldeias que mantinham relações pacíficas realizavam rituais comuns e organizavam expedições guerreiras para a defesa do território. Para os Tupi-Guarani a guerra era para a captura de prisioneiros e nem sempre em busca de conse-

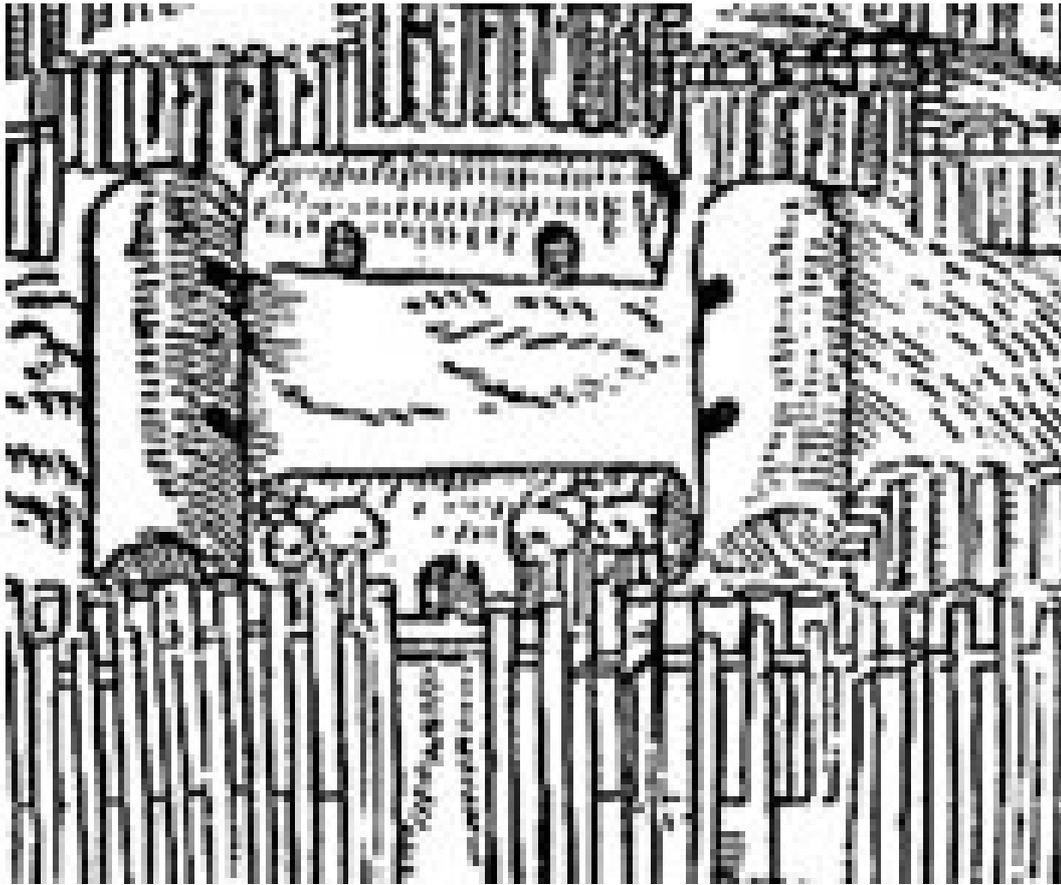


Figura 5.3: Ilustração das malocas. Fonte: Hans Staden.

guir novos territórios. Os prisioneiros não eram escravizados, mas sim mortos e devorados em rituais coletivos. Conforme pode ser observada no relato de Hans Staden em seu livro.

*“Voltando da guerra, trouxeram prisioneiros. Levaram-nos para sua cabana: mas a muitos feridos desembarcaram e os mataram logo, cortaram-nos em pedaços e assaram a carne (...) Um era português (...) O outro chamava-se Hyeronimus; este foi assado de noite.”*

O primeiro contato entre índios e portugueses em 1500 foi de muita estranheza para ambas as partes. As duas culturas eram muito diferentes e pertenciam a mundos completamente distintos. Sabemos muito sobre os índios que viviam naquela época, devido à carta de Pero Vaz de Caminha (escrivão da expedição de



Figura 5.4: Ilustração de um ritual. Fonte: Hans Staden.

Pedro Álvares Cabral), livros escritos por europeus que vieram junto nas viagens e também por documentos deixados pelos padres jesuítas.

Os indígenas que habitavam o Brasil em 1500, na chegada dos Europeus, viviam da caça, pesca, coleta e praticavam a agricultura, sobretudo de tubérculos, como a mandioca e a horticultura.

Esta agricultura era praticada de forma bem rudimentar, pois utilizavam a técnica da coivara (derrubada de mata e queimada para limpar o solo para o plantio).

Os índios faziam objetos utilizando as matérias-primas da natureza, assim como produzem as cerâmicas para utilizar no cozimento dos alimentos e em funerais.

#### **5.4.2 As cerâmicas dos grupos Tupinambá**

Os únicos vestígios arqueológicos encontrados desses grupos são vasilhas e fragmentos de cerâmica, muitas vezes pintados.

As formas das vasilhas, decoração, pinturas e geometria das cerâmicas são maneiras de identificação de cada grupo indígena. As cerâmicas são grandes evidências dos grupos que habitavam o local devido às diferentes características de cada cerâmica.



Figura 5.5: Formas das cerâmicas encontradas no sítio bananeiras, que representam a forma das cerâmicas dos povos Tupinambás.

As vasilhas Tupiguarani apresentam geralmente borda reforçada típica e, em geral tem fundo redondo a não ser no caso de bacias pouco profundas. Quando pintadas, recebem decoração linear e pontilhada de cor escura (vermelha, marrom ou preta) aplicada com qualquer tipo de objeto com a função de um pincel sobre fundo branco. (Ref. André Prous, 2005).

A forma dessas cerâmicas nem sempre é regular, em compensação, a decoração policrômica, exclusivamente pintada, obedece a normas específicas. A borda da vasilha é reforçada do lado de fora, apresentando uma estreita faixa plana, decorada por um friso de bastonetes verticais ou oblíquos compondo triângulos. Outro friso semelhante acompanha o lado interno da borda. Bandas vermelhas de 1 a 2 cm de largura separam os dois frisos, isolando-os também do campo decorativo principal situado no fundo do recipiente, decorado com linhas curvas vermelhas e/ou pretas muito finas (Ref. André Prous, 2005).

## 5.5 Resumo dos tratamentos químicos para cerâmica existentes na literatura

Os primeiros estudos com cacos de cerâmica foram feitos por Vogel 1963. Nessa época ainda não existia o AMS e as amostras eram datadas por cintilação líquida. Como este trabalho é voltado para a técnica de AMS será descrito um pequeno resumo dos tratamentos químicos existentes para amostras de cerâmica datadas por AMS, apesar do tratamento químico ser parecido, como já foi descrito a quantidade de material necessário é reduzida, sendo assim possível separar outras frações do carbono.

### **Johnson 1986**

Analisou amostras de cerâmica por 4 técnicas diferentes (contagem beta do  $^{14}\text{C}$ , termoluminescência, AMS e datação estilística).

Para todas as técnicas os cacos de cerâmica foram secos, macerados e colocados em água deionizada, assim os minerais afundaram e na superfície da água flutuavam pedaços de materiais orgânicos carbonizados (gordura vegetal, fibras de plantas ou carvões usados no processo do tempero), esses orgânicos carbonizados foram isolados por centrifugação e em seguida feita uma lavagem com HCl para retirada dos carbonatos. As amostras foram então aquecidas temperatura por 1h e na sequência foi feita uma lavagem com HCl 0.5%.

### **Gabasio 1986**

Alguns trabalhos como o de (Kolic et.al. 1995, ....) foram feitos para analisar as datações das cerâmicas, foram construídas cerâmicas, variando a quantidade de temperos e fontes de matéria orgânica, e temperatura de aquecimento do forno, para verificar se a datação corresponde à fração datada.

### **Batten 1986**

Analisaram húmicas e as frações de carbono residual do ABA por vários materiais (cacos, carvão vegetal, sementes, madeira e ossos queimados) do mesmo contexto arqueológico e verificou-se que a fração húmica foi consistente com datas de carvão.

Segundo Batten, a datação de cerâmica é confiável quando se data a fuligem encontrada sobre a superfície da cerâmica preta, queimada pela fumaça, desde que seja seguido um adequado tratamento com base. Segundo este trabalho, o tratamento químico elimina a fração húmica, mas não é possível separar o carbono proveniente de fuligem, da pirólise dos temperos e da matéria orgânica. Foi realizado somente tratamento com base 0.5M NaOH no ultrassom por 5 minutos em seguida 1h 100°C e 12h a temperatura ambiente. A fração húmica datada foi muito jovem.

Em trabalho de Kolic 1995 o tratamento químico foi semelhante a esse, fazendo um tratamento somente com base, e também foram encontradas datas mais jovens do que o esperado. Nesse trabalho foi concluído que deveria ser feito um tratamento químico também com ácido sobre a fuligem, pois isto melhoraria a eficiência e seria possível datações contemporâneas de carbono, tais como da fumaça ou restos de comida.

### **Roosevelt 1991**

Analisaram a cerâmica utilizando termoluminescência (TL) e datação por radiocarbono. Suas amostras foram quimicamente tratadas seguindo o protocolo descrito no presente trabalho. A cerâmica foi esmagada, ultra-sons em HCl, e os lipídios foram removidos antes que os ácidos húmicos foram extraídos com NaOH. De carbono foi obtida após remoção de matéria inorgânica por HF e HCl.

### **Hedges 1992**

Descreveu as frações de cerâmica que podem ser isoladas para namoro: revesti-

mento, têmpera, lipídios, húmicas, resíduos e HF digerir. Estudando cerâmica a partir de várias procedências eles têm observado que as diferentes fontes de carbono resultaria em uma ampla gama de datas de radiocarbono e que nem sempre é possível isolar a fracção pretendida. Ele realizou tratamento químico de diferentes fracções da cerâmica.

Segundo Hedges existem boas evidências que indicam que os lipídios não são móveis no solo (Heron, Evershed e Goad 1991).

A atividade bacteriana, principalmente se o caco for enterrado em um depósito rico em matéria orgânica pode complicar a datação. Coating: tratamento químico ABA. Tratamento de material carbonoso. Como carvão. Raramente pode ser extraído resíduo apreciável de carbono e tem grandes chances de contaminação. Temperos são raros de encontrar ou se encontram tão ligados à pasta que não é possível separar. Lipídios Humic: Problem com solo introduzido durante ABA. HF digest.

### **Stauble 1995**

ele mostrou que as idades de temperamento orgânica em fragmentos de cerâmica da cultura mais antiga linearbandkeramik (LBK) na Europa eram significativamente mais velhos do que o esperado. Este resultado pode ser devido à combustão de matéria orgânica inicialmente associados com a argila. Por outro lado, as idades de radiocarbono de resíduos de alimentos orgânicos foram consistentes com o esperado.

### **O'Malley 1999**

Apresentou uma técnica de aquecimento gradual para extrair apenas a fracção de carbono proveniente do tempero, a partir das partes internas e externas de cacos. Segundo O'Malley, idades do interior dos cacos são geralmente mais velhas que as do exterior. Neste trabalho é sugerido um passo a passo da técnica de combustão

de como isolar a fonte de carbono contido em argila mineral.

### **Stott 2001**

Apresentou um método para datar compostos específicos isolados a partir do material existente no lípido panelas, estes compostos podem ser extraídos usando 10 g de material e pode ser purificado por cromatografia em fase gasosa refletidos na forma da cerâmica e a presença de materiais associados tais como objetos de metal, de vidro, contas de vidro em pó caco foram extraída por Soxhlet com 2:1 v / v de diclorometano / metanol para produzir um extrato de lípido total (TLE). A maior parte da TLE foi hidrolisado (metanólica de NaOH), acidificou-se, extraiu-se, e derivado de 2% v / v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / MeOH, para os ésteres metílicos dos ácidos gordos (FAMES).

Neste artigo foi demonstrado uma prática metodológica para datar compostos específicos (octadecanoic ou ácido esteárico – C18:0 em particular) dos lipídios que sobreviveram dos potes de cozimento. Datas de cada fração foram variáveis, mas não apresentaram essa variabilidade, mostrando que as discrepâncias eram mais provável devido ao contexto de exemplo, em vez de questões metodológicas.

Para esse trabalho foi utilizado 10g de cerâmica usadas no cozimento e as amostras foram purificadas por cromatografia de gás. A separação e purificação desses compostos simples são permitidos através da técnica de AMS que permite a datação de amostras pequenas. Os compostos separados foram C18, C 16 e ácidos graxos, outros compostos não são possíveis separar, pois não tem quantidade suficiente para datação.

Em todos os cacos de cerâmica foram medidos os seguintes componentes C16:0, C18:0 e C18:1. A conclusão desse trabalho diz que o método pode ser usado para datação, mas é preciso melhorias.

### **Nakamura 2001**

Utilizaram carbono proveniente da superfície de cacos de radiocarbono e as amostras foram tratadas quimicamente usando ABA. Neste trabalho, as amostras de cerâmicas foram raspadas com o auxílio de uma lâmina e passaram pelo tratamento químico ABA.

HCl 1.2M 80°C 2h. Em seguida, NaOH 0.2M 80°C 2h. Essa molaridade foi usada para perder o mínimo de carbono e por último HCl 1.2M 80°C 2h.

As idades foram consistentes com a estratigrafia. À partir desses trabalhos anteriores foi verificado que o melhor tratamento químico utilizado seria o ABA, que foi o método escolhido para a datação de cerâmica deste presente trabalho, como será detalhado na seção de materiais e métodos.

## 5.6 Local de estudo

Neste trabalho, amostras de quatro sítios arqueológicos foram analisados, todos eles situados ao redor da cidade de Araruama ( $22^{\circ}52'22''S$  e  $42^{\circ}20'35''W$ ), na chamada Região dos Lagos, no norte do Rio de estado de Janeiro, como mostrado na Figura.

Por causa da proximidade com a lagoa de Araruama, uma das maiores lagoas hipersalinas do mundo, com 40 m de comprimento, largura máxima de 13 km de área de 120 km<sup>2</sup>, em uma área de floresta tropical frutífera, esta região costumava ser ocupado por vários grupos nativos. Entre os assentamentos Tupiguarani em Araruama se encontram, o Serrano, Barba Couto, Morro Grande e sítios arqueológicos Bananeiras.

A região de Araruama, o local de estudo das cerâmicas desse trabalho, foi área de ocupação de diversos grupos indígenas. Devido à proximidade com a mata atlântica e existência de muitas lagoas nessa região, muitos grupos indígenas



Figura 5.6: Mapa do local de estudo dos sítios onde foram encontradas as cerâmicas, no sudeste do Brasil.

horticultores e ceramistas habitaram essa localidade. Os tupinambás ocuparam essa região há mais de 2000 anos (Buarque et al. 2003).

## 5.7 Materiais e métodos

Morro Grande é a mais antiga ocupação Tupiguarani conhecido até agora. Uma amostra de carvão dispersa tinha sido previamente datado de  $1740 \pm 90$  BP (Beta-84333 em Buarque 1999), resultando em uma idade calibrada de 1820-1390 cal BP ( $2 \sigma$ ). Essa data foi já considerada muito jovem, mas de acordo com outras ocupações Tupiguarani no Rio de Janeiro, a partir da data de  $1650 \pm 160$  BP para a camada de cerâmica de Zé Espinho no sambaqui, em Guaratiba (Crancio 1987) e no estado de São Paulo, como o sítio SP BA7 situado em Itaporanga Vale do Paranapanema e do Itararé, datado de  $1870 \pm 100$  (Brochado 1973 ). Em um trabalho posterior, Macario et al (2009) têm relatado novas datações de três amostras: uma amostra de carvão (PLID-0686B) a partir de uma estrutura

funerária foi datado de  $510 \pm 160$  BP ou 750-0 cal BP ( $2 \sigma$ ). Amostra Gif-11045, datado  $2920 \pm 70$  BP ou 3220-2840 cal BP ( $2 \sigma$ ) pertenceu a uma lareira especializada, provavelmente usado para cozinhar cerâmica. Do mesmo período, amostra PLID-0688B, datada  $2600 \pm 160$  BP ou 3000-2150 cal BP ( $2 \sigma$ ) era parte de uma lareira funerária no mesmo locus arqueológica (Macario et al. 2009).

O sítio Serrano é estimado até à data cerca de 400 cal BP, uma vez que mostra muitas evidências de contato com os Europeus, refletindo sobre a forma de cerâmica, além de materiais associados como objetos de metal, vidro e miçangas. Não há datação anterior para este sítio, como não havia carvão disponíveis e os ossos não tinham colágeno suficiente para datação por radiocarbono (Gaspar, 2004). A amostra utilizada neste trabalho pertence a uma urna funerária.

O sítio Barba Couto não foi anteriormente datada. Tem duas áreas separadas, uma com nenhuma evidência de contato e uma outra, em que várias contas Europeias foram encontrados em associação com um enterro. Isto chama a atenção para a possibilidade de reocupação do local depois de vários anos.



Figura 5.7: Foto de miçangas encontradas no sítio Barba Couto.

Essas miçangas encontradas mostram o contato com os Europeus.

O sítio Bananeiras é caracterizada por aumento da quantidade de cálcio que tornaram possível até à data de um osso humano a partir de uma urna funerária.

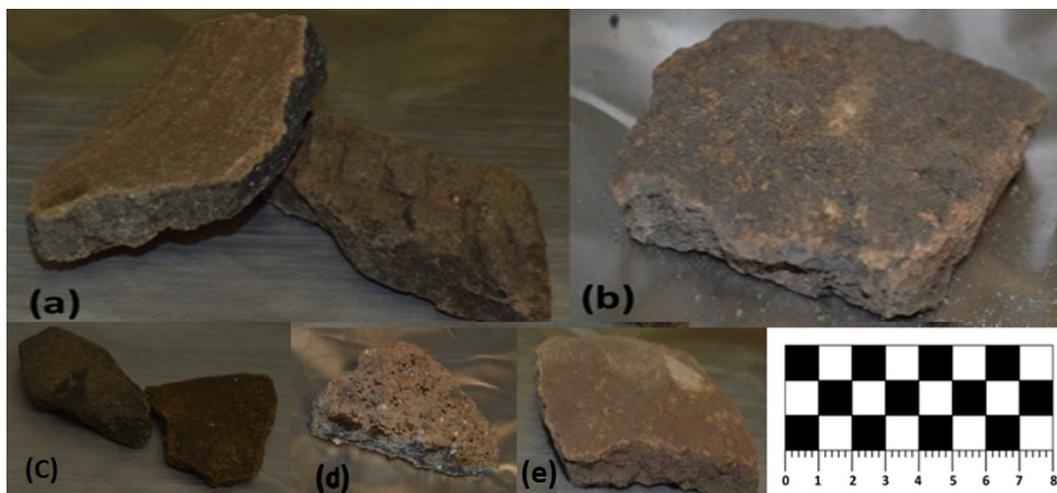


Figura 5.8: Fotos das cerâmicas analisadas: (a) Bananeiras; (b) Barba Couto; (c) Grande do Una (d) Serrano (e) Morro Grande.

Objetivo encontrar o melhor tratamento químico para implementar no LAC-UFF.

Para o presente estudo, foram usadas 20 gramas de cada fragmento de cerâmica, essa quantidade foi dividida em três tubos diferentes, por causa da grande quantidade de material, ficando aproximadamente 7 gramas de material em cada tubo. As 20 gramas de amostra são necessárias para obter uma quantidade mínima de material para datação. No final do tratamento químico, os resíduos de cada tudo de uma mesma amostra são colocados juntos para completar a quantidade necessária.

A ideia inicial do trabalho era realizar a datação de várias frações da cerâmica, tais como lipídios, fração húmica e humina. A extração dos lipídios requer uma quantidade grande de material inicial da amostra, por isso da grande quantidade de amostra, mas claro, que essas quantidades dependem da quantidade de carbono que cada amostra apresenta em sua composição. Porém se não for feita a

extração de lipídios, quanto será necessário de material inicial para obter 1mg de carbono ao final da grafitação?

Para isso foram feitos alguns testes com a amostra de um dos sítios. A amostra escolhida para esse teste, foi a amostra do sítio Serrano, pois está apresentou resultados similares entre os dois tipos de tratamentos químicos realizados (ABA e extração húmica) e entre os dois laboratórios onde foram realizadas as amostras. Claro, que para essas análises a quantidade inicial de material utilizado dependerá da quantidade de carbono que a amostra possui.

Foram utilizadas 20g, 10g, 5g e 2g para verificar quanto menos de material poderia ser utilizado no início do tratamento químico para realizar a extração húmica.

Essa amostra, em particular continha muito carbono e como veremos, a quantidade mínima utilizada foi 2 mg de material e ao final foi obtido uma quantidade superior ao que era necessário para a grafitação, já uma outra amostra realizada no mesmo grupo de amostras, a amostra do sítio Morro Grande, com 20g de material inicial não foi obtido uma quantidade suficiente para a grafitação ao final, mas a quantidade final foi grafitada da mesma maneira.

### **Extração dos lipídios**

Neste trabalho de tese também foi feita a extração dos lipídios da cerâmica.

Essa extração não foi feita com muito sucesso em ambos os laboratórios, mas será detalhada nesta seção o método utilizado para ser verificado em trabalhos futuros.

A cerâmica macerada foi colocada em um tubo com clorofórmio e metanol. Na proporção de 2 pra 1 respectivamente. A extração é feita em soxhlet ou ultrassom durante 30 minutos temperatura ambiente (repetir 3 vezes). Após essa etapa as amostras foram secas 30°C no ultra concentrador que é um equipamento com um bloco de aquecimento e com fluxo de nitrogênio sobre as amostras para ajudar a

evaporar o clorofórmio.

O que pode ter gerado erro nos resultados da extração dos lipídios é que após esta etapa produz substâncias apolares presentes na solução (incluindo lipídios). Segundo Folch 1957 após a recuperação do solvente por centrifugação, 20% do volume total de uma solução de NaCl a 0,9% deve ser adicionada (5 ml para 25 ml). Após agitação durante alguns segundos, um sistema bifásico é gerado: uma fase superior, mais polar com pequenas moléculas polares orgânicas e a fase inferior contendo lipídios. Após centrifugação e remoção da fase superior, a fase de clorofórmio com lipídios no inferior é evaporada sob vácuo a 45°C. O que será realizado futuramente para verificar a validade do método.

### **Fração Húmica**

De cada resíduo da amostra, frações químicas a partir do ABA e da fração húmica, foram isoladas. Coloca-se cerca de 10 ml de HCl 1,0M durante 1 hora à 80°C. Esse procedimento é realizado apenas uma vez. Em seguida as amostras são lavadas com água ultra pura, e levadas à centrífuga.

Em seguida, acrescenta-se NaOH 0.5M durante 30 minutos à 80°C. Recolhe-se o sobrenadante e reserva em um tubo. Repete a base NaOH por mais 10 min à 80°C. Recolhe-se o sobrenadante novamente e reserva no mesmo tubo que o anterior foi recolhido.

No sobrenadante reservado, acrescenta-se HCl concentrado e centrifuga até que a solução seja precipitada. Essa solução pode ser levada à geladeira até o dia seguinte para que que precipite mais. A parte húmica a ser coletada fica depositado no fundo do tubo. O sobrenadante é descartado e a parte sólida ao fundo é a fração humina a ser datada.

### **Humina (ABA)**

Os tratamentos químicos com HCl (1,0 M, 1h), NaOH (0,5 M, 30 min), HCl (1,0

M, 1h) foram realizadas a 80°C e as amostras foram lavadas com água ultrapura entre cada passo.

A fração humina foi continuada a partir do tratamento químico da fração húmica. Utilizando a parte sólida da amostra inicial após a base é dado o prosseguimento do ABA. Após a base a amostra é lavada 3 vezes com água ultra pura e acrescenta-se ácido clorídrico HCl 1.0M durante 1 hora à 80°C. A amostra é lavada 5 vezes com água ultra pura e levadas a estufa à 80°C até secar.

Ao final são obtidas duas frações da amostra que serão datadas. Uma proveniente do ABA que é a fração humina e a proveniente da precipitação na base que é a fração húmica. Após o tratamento químico, as amostras são colocadas em tubos de quartzo para combustão. Para essa etapa, foi utilizada 10 mg de amostras da fração húmica e da humina foram utilizados dois tubos com quantidades diferentes. Um tubo com 50mg e outro com 100mg. Foi verificado que os dois tubos obtiveram gás suficiente que resultará em 1mg de grafite no final da grafitização.

A combustão da fração dos resíduos de ABA foi feita em tubos de quartzo selados individualmente em 900°C. Grafitização foi realizada em tubos de Pyrex com zinco e hidreto de titânio a 550°C (Macario et al 2015). Uma parte deste trabalho foi realizado na universidade de Oxford. O tratamento químico realizado foi o mesmo realizado como descrito acima, com o objetivo de comparar os resultados dos dois laboratórios. As concentrações, temperaturas e tempos utilizados foram os mesmos, mas em Oxford não foi extraída a fração humina da amostra.

Na Universidade de Oxford (ORAU), a fração húmica foi isolada a partir do resíduo insolúvel por meio de solventes. Após a remoção dos carbonatos por meio de HCl, a fração húmica foi extraída em solução aquosa de NaOH e precipitado por adição de HCl. A combustão foi realizada na linha de IRMS e a grafitização teve lugar em um tubo de dobra dupla (rigs) cheio com hidrogênio gasoso, onde o lado do tubo contendo ferro é aquecido a 560°C durante 6 h (e Dee Bronk

Ramsey 2000;. Brock et al 2010).

No ORAU as amostras foram medidas num acelerador de tensão alta 2 MV e no LAC-UFF as amostras foram medidas num único estágio NEC 250KV sistema AMS (Bronk Ramsey et al 2004;. Linares et al 2015). As medições foram corrigidas para fracionamento isotópico usando razão de isótopos estáveis medidos simultaneamente no acelerador. A calibração foi realizada utilizando o software v 4.2.4 OxCal (Bronk Ramsey, 1995) com a curva atmosférica Hemisfério Sul SHCal13 (Hogg et al 2013).

Uma análise da composição química da cerâmica utilizando a técnica de PXRF (Fluorescência de Raios X portátil), que é uma técnica para analisar a composição química do material, com base na intensidade de raios X diretamente emitido por cada elemento que constitui a amostra, os átomos dentro do material emitam raios X fluorescentes em energia característica do componente químico. Cada elemento químico emite uma energia diferente que é distinguida e quantificada. A análise não é destrutiva, permitindo que as análises sejam feitas antes da datação por  $^{14}\text{C}$ . As análises no PXRF foram feitas na Universidade Estadual de Londrina pelo Doutor Fabio Lopes.

## 5.8 Resultados e discussão

Para os sítios Bananeiras e Barbara Couto, a amostra tratada resultante ABA não deu carbono suficiente para permitir a medição. Os resultados obtidos para as outras amostras são apresentados na Tabela 5.1.

Em relação às amostras de frações húmicas, os resultados estão de acordo com os períodos previstos de ocupação para cada site. Figuras 2 a 5 mostram as distribuições de probabilidades das datas calibradas para as seis amostras medidas. Para

Amostras	ABA LACUFF /Datação( <sup>14</sup> C yr BP)	Fração Húmica ORAU/Datação ( <sup>14</sup> C yr BP)	$\delta^{13}\text{C}$
Bananeiras		$237 \pm 25$	- 24.37
Serrano	$392 \pm 44$	$411 \pm 25$	-23.07
Morro Grande	$2715 \pm 53$	$1148 \pm 26$	-21.86
Barba Couto		$262 \pm 24$	-23.87

Tabela 5.1: Resultados das datações realizadas no LAC-UFF e em ORAU. IRMS  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) foi analisado em ORAU.

Bananeiras (Fig 2) e Barba Couto (Fig 3) os resultados calibrados são, respectivamente, 1648-1803 AD ( $2\sigma$ ) e 1650–1805 ( $2\sigma$ ), *de acordo com o período em que os dados históricos relatam*

Para o site Serrano tanto resíduo ABA (Fig 4a) e fração húmica resultados (Fig 4b), respectivamente, 1451-1624 ( $2\sigma$ ) e 1455–1631 ( $2\sigma$ ) *so contemporâneos com a chegada do European*

Em relação ao protocolo de preparação de amostras para as amostras mais recentes ambas as frações de resíduos húmicas e ABA resultou em datas semelhantes enquanto a amostra Morro Grande mostrou uma diferença de mais de 1500 anos. De acordo com o trabalho de Hedges et al. (1992) esta diferença pode ser tão grande como milhares de anos, dependendo das fontes particulares de cacos.

O sítio Morro Grande foi datado antes de um período de trabalho, que é difícil concluir que esses resultados seriam contemporâneos a esta amostra específica. No entanto, de acordo com Batten et al. (1986) ácidos húmicos tendem a refletir a data do estrato enterro e seria a estimativa mais provável para a idade do objeto.

Os resultados para a amostra Morro Grande estão apresentados na figura 5a para a fração de resíduo ABA 974-771BC ( $2\sigma$ ) *enquanto que para a fração húmica 888–944AD ( $2\sigma$ ). Estel timo seria*

Resultados para as extrações das amostras do sítio Serrano de 20g, 10g, 5g e 2g.

Os resultados para a extração de lipídios não foram bem-sucedidos e serão necessários mais testes futuramente.

Os elementos químicos encontrados a partir da análise de Fluorescência com raio X

foram: Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr. Conforme pode ser visto no gráfico abaixo com a contagem dos elementos. Todas as cerâmicas apresentaram elementos químicos semelhantes em sua composição.

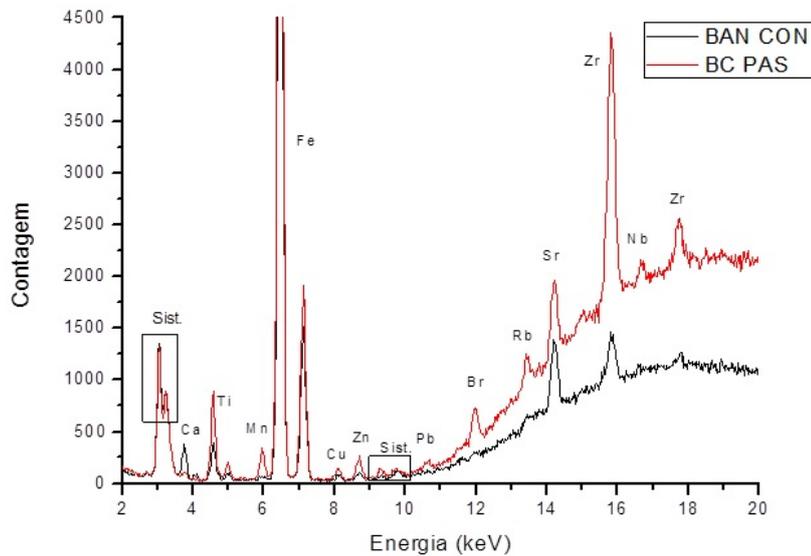


Figura 5.9: Resultado das análises de PXRf

No gráfico pode ser visto as contagens x Energia para as cerâmicas do sítio Bananeiras e Barba Couto. No caso das cerâmicas Tupinambás como são feitas a partir da argila ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) era para ser encontrado bastante alumínio (Al) e silício (Si), mas esses elementos possuem número atômico baixo e por esse motivo o rendimento de fluorescência também é baixo e não pode ser detectado por esse tipo de análise (Quiñones et al. 2003).

Conforme o gráfico os elementos de maiores intensidades são o Ferro (Fe) e o Zircônio (Zr). A coloração vermelha das cerâmicas deste sítio é proveniente do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O titânio (Ti) também pode influenciar na coloração da argila. Cerâmicas com coloração mais escura apresentam um aumento na quantidade de Manganês (Mn).

## 5.9 Conclusões

Dois protocolos diferentes foram aplicados a amostras de cerâmica de sítios arqueológicos Tupiguarani no Brasil. Para os locais Barba Couto, Serrano e Bananeiras os resultados quando tal seja compatível com a evidência de contato com os europeus que chegaram ao Brasil no século XVI. Para o site do Morro Grande, foi observada uma grande diferença entre resíduo ABA e húmico fração de datação por radiocarbono. Embora este ainda seja um trabalho preliminar, o último foi considerado o mais confiável até agora. Mesmo que a cerâmica não seja o material mais simples para datação por radiocarbono pode fornecer uma estimativa valiosa em locais onde nenhum outro material está disponível. Próximas etapas incluem a comparação com amostras de carvão a partir do mesmo contexto arqueológico e da extração dos lipídios.

# Capítulo 6

## Osso

Ossos humanos ou de animais são frequentemente datados, pois são registros históricos encontrados em sítios arqueológicos e são utilizados não somente para a datação, mas servem também como fonte de estudos da dieta. O estado de degradação influencia diretamente a análise dos resultados, quanto mais degradada a amostra, maior o risco de contaminação e maior será a quantidade de material a ser utilizada. Muitas informações sobre civilizações antigas se tornaram possíveis devido a datação por radiocarbono de ossos encontrados (Dee et al. 2010).

### 6.1 Componentes do Osso

Da composição do tecido ósseo 20% é orgânico e 80% é inorgânico. A porção orgânica é proteína que é composta por 88% de colágeno. O colágeno é uma proteína composta de aminoácidos, como glicina (33%), 4-hidroxiprolina (9%) e prolina (11%), entre outros ( ? ) e proporciona resistência e flexibilidade para o osso. A porção inorgânica é formado por carbonato de hidróxido de apatita, que é uma combinação de fosfato de cálcio, carbonato de cálcio, fluoreto de cálcio, hidróxido de cálcio, e citrato e fornece ao osso a sua rigidez e estrutura sólida.

Teoricamente ambas as frações podem ser datadas por radiocarbono. A apatita tende a trocar carbono com o ambiente, tornando mais difícil o isolamento da fração do carbonato original de carbonatos secundários (considerados contaminantes). Deste modo, a datação da parte inorgânica do tecido ósseo não é considerada confiável. Quando o estado de degradação do colágeno é muito elevado e também não pode ser datado é feita a extração de aminoácidos do osso, o qual se torna possível com a técnica de AMS em que é utilizado uma quantidade pequena de material, mas essa extração é muito demorada e não é recomendada.

O osso se degrada devido às condições do solo, ambiente quente, fungos ou ataque bacteriano.

Em geral é preterido o uso do colágeno para a datação por radiocarbono de ossos. Primeiro porque o colágeno corresponde a maior parte do osso da fração orgânica, como foi dito acima, e isso reduz a quantidade de amostra utilizada quando comparada a quantidade de osso necessário para datar a apatita do osso. Essa fração do osso é frequentemente datada quando o osso não está queimado, pois é a porção presente em maior quantidade em sua estrutura e o colágeno é degradado a altas temperaturas.

Em segundo, o carbono presente na fração mineral (apatita), é muito instável e está propensa a alterações em sua estrutura durante a cremação do osso, a apatita pode incorporar carbono proveniente do ambiente durante a recristalização (? ).

Quando o osso está cremado ou o colágeno não está bem preservado, a parte inorgânica é utilizada para a datação. Datar essa fração da amostra requer uma quantidade maior de material.

Em regiões semiáridas, o colágeno não é preservado (? ), devido as condições do ambiente, e a apatita é uma alternativa para datar o osso contido em um sítio arqueológico. Alguns estudos tem mostrado que ossos datados a partir da apatita do osso tem resultados confiáveis (? ) , (? ).

### Variação temporal (tempo de largura)

Uma amostra reflete o crescimento total do organismo e o período de tempo em que ele interagiu com a atmosfera. Para um organismo vivo, até o momento da sua morte a quantidade de  $^{14}\text{C}$  é contemporânea ao ambiente, até que cessam as suas trocas e o carbono 14 começa a decair. A idade de radiocarbono desses organismos no momento da sua morte é zero. Os ossos não param de trocar  $^{14}\text{C}$  com a atmosfera imediatamente após a morte do organismo, existe um tempo em que ainda se troca  $^{14}\text{C}$ , para humanos esse tempo é de 30 anos e para animais esse tempo é menor (? ). Essa variação temporal afeta a calibração dos resultados e, conseqüentemente as datas quando convertidas em anos civis.

## 6.2 Diferença entre extração do colágeno e apatita

O colágeno do osso tem sido mais utilizado para a datação do que a fração da apatita, pois a proteína do osso é mais proeminente e a apatita é mais difícil de separar de carbonatos secundários (? ).

Datação da fração inorgânica do osso tem se tornado uma alternativa para datação de ossos quando o colágeno não está mais preservado.

Contudo alguns artigos (? ) tem mostrado que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da fração inorgânica são incoerentes. Resultados experimentais sugerem que todo o carbono do osso, após um processo de cremação, é proveniente da fração inorgânica e tem alto fracionamento isotópico devido a rápida recristalização.

Durante o aquecimento o osso sofre algumas mudanças físicas e químicas.

Para a datação de ossos cremados, (? ) tem mostrado que ossos cremados (ou seja, ossos aquecidos a uma temperatura maior que  $600^\circ\text{C}$ ), produzem datas de  $^{14}\text{C}$  confiáveis e foram muito resistentes à influência externa devido à recristalização durante o

aquecimento.

Experimentos mostraram que a matéria orgânica do osso se decompõe a temperaturas de 300-350°C, e que o cristal do osso se torna maior e melhor estruturado com aquecimentos maiores que 600°C.

A cremação a altas temperaturas reduz os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  na apatita, em associação com uma perda de mais que 75% da estrutura carbonato do osso (? ).

Devido a estrutura da apatita do osso ser alterada, mudanças químicas com o ambiente durante ou depois do aquecimento é possível e o carbono residual não é necessariamente o carbono existente inicialmente no osso.

### **Ossos (totalmente carbonizado)**

Quando o osso é aquecido a altas temperaturas, suficiente para carbonizar o colágeno, o carbono do osso pode ainda estar estável e tratamentos utilizando ácidos e bases podem ser aplicados.

### **Ossos (cremado)**

Geralmente quando o colágeno do osso for totalmente carbonizado durante a cremação (aquecidos acima de 600°C), a essas temperaturas a apatia do osso é convertida em carbonato estrutural. O único método para a datação é datando a parte inorgânica do osso.

Aquecimentos a temperaturas maiores que 600°C causam mudanças irreversíveis na estrutura do osso, modificação na cristalização, química, composição isotópica da apatita.

Segundo Zazzo a apatita não é confiável para estudos de isótopos estáveis. Trocas de carbono entre a apatita e a madeira durante o processo de cremação não podem ser descartados.

Colágeno é derivado da proteína, enquanto que a apatita representa a dieta média, o efeito reservatório é pensado ser mais importante em colágeno do que na apatita (? ).

Se o carbono do colágeno pode trocar com o carbonato do osso, o efeito reservatório, registrado no colágeno vindo de populações depende de fontes marinhas poderiam então ser transferidos para a apatita.

### 6.3 Indicativos do estado de preservação do osso

A preservação do colágeno ósseo é influenciada principalmente pelo meio ambiente dentro do qual o osso se encontra, e, especificamente, pelas influências inter-relacionadas de pH, a atividade microbiana, temperatura, e água (? ). Essas influências diagenéticas são variáveis em cada sítio. Dependendo do clima e condições do solo o colágeno do osso não é preservado.

Segundo (? ), os três principais processos de diagênese em osso são: dissolução do colágeno, cristalização da parte mineral do osso (hidroxiapatita) e absorção de urânio.

A amostra de osso é testada para ver se tem bastante colágeno. Se o osso estiver muito macio significa que não tem muito colágeno. Se ao cortar o osso ele não cheirar bem é pq tem muito colágeno. O estado de conservação do osso é fundamental para confiáveis e precisos resultados para a datação de  $^{14}\text{C}$ .

Alguns índices bioquímicos podem ser úteis na caracterização do colágeno (? ).

Esses indicativos são: medição no teor de nitrogênio do osso, os isótopos de carbono e nitrogênio estáveis e a proporção de nitrogênio / carbono, um colágeno como padrão de aminoácido, a presença e concentração relativa de hidroxiprolina, infra vermelho espectros e os testes de íons de metal derivados de contaminantes húmicos.

Antes de realizar o tratamento químico nas amostras de osso é necessário analisar a preservação do colágeno. A análise isotópica de alguns elementos, como C:N, yield,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , %C e %N, podem fornecer o estado de preservação do osso, de forma a escolher o tratamento químico adequado para o material.

## Yield

### Conteúdo total de carbono

O colágeno pode ser estimada pela porcentual de nitrogênio na amostra total, ou por medição do teor de nitrogênio no extrto descalcificado. Fresca, seca, desengordurada, osso compacto a partir de grandes mamíferos contém, em média, entre 4 e 5% de nitrogênio orgânico, em peso. Embora variações não ocorrem dependendo da maturidade e tamanho do mamífero (? ). No entanto, tais medidas não indicam se o de nitrogênio é totalmente presente como colágeno, nem a extensão de material orgânico não-nitrogenados (? )

**Razão C:N** A razão C:N tem que ser maior 2.5 e isso indica que o osso está bem preservado.

### $\delta^{13}\text{C}$

$\delta^{13}\text{C}$  de ossos cremados estão entre -16 e -18‰ que é o valor mais baixo para plantas C3. Valores de delta13C entre -23 e -25‰ osso calcinados no contexto de C3 e demonstram que novos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  são adquiridos rapidamente, provavelmente durante o processo de cremação.

### $\delta^{15}\text{N}$

% C a parte calcinada da amostra de osso (parte branca) tem valores de carbono entre (< 1.0‰) e nenhum nitrogênio, mostrando que o osso foi totalmente degradado.

%N A quantidade de nitrogênio contida em ossos carbonizados são mais baixas do que em ossos frescos. Uma quantidade menor (aproximadamente zero) de nitrogênio sugere que o osso está degradado e o colágeno do osso não está preservado.

Redução dos valores de carbono e nitrogênio ocorrem entre 100 – 400°C.

### Recristalização

Alta CI (>1) e alta SF (>5) e baixo conteúdos de carbonato (<4%), mostram que o

osso foi recristalizado.

Cl menor que 0.1 e SF menor que 4 estão perto de ossos não cremados e sugerem pouca cristalização. Apatita do osso tem esses valores entre 4.6 e 6.1%

A parte inorgânica é primariamente composta por fosfato de cálcio, com uma apatia. A característica desta bio-apatita é incorporar uma certa quantidade de carbono substituindo o fosfato em sua rede cristalina (0.5-1% por peso).

### **Aminoácidos**

Alguns pesquisadores têm investigado a possibilidade de datar os aminoácidos do osso Hassan e Hare, 1978: 115-116.

Algumas pesquisas sugerem que a ausência de aminoácidos no osso caracteriza na presença de contaminação (? ). Outros (? ) sugeriram que, em alguns casos em que o conteúdo orgânico é extremamente baixo (inferior a 0,4 e 0,1% de N), o padrão de amino ácido pode refletir no resíduo de proteínas não-colagenosas ao invés de contaminação.

## **6.4 Contaminação amostras de osso**

Qualquer material contendo carbono que pode afetar o teor de carbono 14 de ossos é considerado um contaminante. Os ossos são encontrados frequentemente cercado por diferentes tipos de matéria orgânica, solo, cerâmicas, etc.

Os contaminantes comuns são os ácidos húmicos e fúlvicos, que são ácidos orgânicos presentes no solo que são produzidos pela degradação microbiana de tecidos de plantas ou animais. Dependendo do local onde o osso seja encontrado ele pode ser contaminado com calcário, ligninas, algum colágeno degradado de outro osso ou qualquer outro composto orgânico presente no solo ou no ambiente estudado. Essa contaminação é de forma natura.

O osso também pode ser contaminado artificialmente, introduzidos durante o momento

da coleta, por exemplo, utilizando algum componente químico para a conservação, embalagens, cola, ou qualquer outro material utilizado no momento que contenha carbono 14.

### **6.4.1 Efeitos da contaminação para AMS**

Se calcário não for removido antes da datação por carbono, a idade radiocarbono vai ser muito mais velha do que a verdadeira idade da amostra. O calcário é de origem geológica e será, portanto, muito mais velho do que quaisquer amostras arqueológicas. A presença de ácidos húmicos e fúlvicos durante a datação leva a resultados imprecisos. Dependendo da idade do organismo que produziu os ácidos orgânicos, o resultado pode refletir numa idade diferente da esperada.

Os ossos também podem ser expostos a fontes modernas de carbono devido a introdução de raízes de plantas, fontes modernas de carbono podem resultar em idades mais jovem do que sua verdadeira idade.

## **6.5 Tratamento químico do osso para AMS**

O tratamento químico para amostras de osso, assim como qualquer outro material, sofre variação de um laboratório para outro, mas os passos a seguir são necessários para a extração do colágeno. O objetivo do tratamento químico do osso é remover os contaminantes desde o enterro e sem introduzir nenhuma contaminação no laboratório (? ).

As amostras de osso são geralmente lavadas com água ultra pura, em seguida é feita uma lavagem com ácido clorídrico (HCl) frio várias vezes até que a apatita, que é solúvel em ácido, seja eliminada e o colágeno seja isolado.

Para assegurar a remoção completa de ácidos orgânicos, húmicos e fúlvicos, o colágeno é lavado com uma solução alcalina, geralmente é utilizado o hidróxido de sódio (NaOH). Alguns laboratórios de AMS, no entanto, não fazem essa lavagem alcalina quando a amostra de colágeno não é bem preservada, pois essa lavagem pode remover os materiais orgânicos que ainda podem ser datados. Após a lavagem com NaOH a amostra é lavada com ácido clorídrico.

O protocolo de pré-tratamento mais frequentemente utilizado é o método descrito por Longin 1971 em que o resíduo de colágeno insolúvel remanescente após descalcificação do osso) é isolado através da descalcificação, então desnaturado em água fracamente ácida (ph aproximadamente 3) esse processo é chamado de gelatinização. Em muitos casos, a datação da gelatina resulta em idades de  $^{14}\text{C}$  confiáveis. Alguns trabalhadores mostraram, contudo, que este método não é suficientemente rigoroso para remover todos os contaminantes presentes nos ossos problema, por exemplo no osso onde compostos húmicos

Alguns pesquisadores isolam a fração de aminoácidos individuais (normalmente hidroxiprolina) para a datação (? ), e recentemente pesquisadores da Universidade de Oxford têm utilizado o método de ultrafiltração (? ), um método descrito por (? ), para separar os componentes de elevado peso molecular do colágeno gelatinizado, onde se separa partículas ( $> 30$  kD)

O método de ultrafiltração tem sido mais eficaz na remoção de contaminação mais recente em ossos antigos (? ).

### **Ultrafiltros**

O método de ultrafiltração utiliza os ultrafiltros para filtrar o colágeno utilizando as centrífugas em altas rotações por minuto.

A teoria é que os ácidos húmicos passam pelo filtro, deixando o colágeno, mas isso dependerá do estado de preservação do osso.

Os ultrafiltros removem contaminações de baixo peso molecular, esses contaminantes são de idades de radiocarbono diferentes da idade do osso e não remover esses contaminantes pode causar idades erradas, particularmente quando os ossos são de idades mais velhas, pois esses contaminantes são de idade moderna (? ).



Figura 6.1: Foto dos ultrafiltros utilizados.

As moléculas de colágeno individuais contêm 3 polipeptídios que compreendem cada um cerca de 1.000 amino ácidos por cadeia ("cadeias alfa"). Estes são organizados em fibrilas, torcido em uma bobina com a mão direita pesam entre 95 e 102 kD (1 kD = 1000 amu [unidades de massa atômica] onde 1 amu = 1/12 massa de um átomo de  $^{12}\text{C}$ ) (? ).

No entanto, alguns problemas com a ultrafiltração foram encontrados e relatados em alguns trabalhos (? ). Os ultrafiltros possuem uma membrana de celulose que é revestida com glicerol este material é altamente solúvel em água e foi prevista para ser de origem orgânica moderna. Mesmo seguindo o protocolo de limpeza recomendado pelo fabricante (lavar com centrifugação duas vezes com água ultrapura). Pesquisadores da Universidade de Oxford não conseguiram remover esse contaminante por completo e isso resultou em idades não esperadas.

Testes realizados na mesma Universidade concluíram que os filtros precisam ser limpos

antes do tratamento químico para datação de radiocarbono. Essa limpeza garantiu resultados confiáveis. A limpeza é feita colocando os filtros no ultrassom com água ultrapura durante 1 hora após 2 lavagens, assim, o glicerol é melhor removido.

Esses trabalhos da Universidade de Oxford mostraram que o método de ultrafiltração são mais eficientes em remover a contaminação dos ossos do que os outros métodos utilizados ( ? ) e ( ? ).

Os ossos podem ser encontrados e ter sofrido vários processos. Podem ser datados ossos aquecidos, não aquecidos, carbonizados ou cremados, mas para cada uma dessas situações deve ser levado em conta o tipo de contaminante aderido a amostra, e, assim, considerar um tratamento químico específico para a extração do colágeno nessas diferentes situações.

## 6.6 Materiais e métodos

Para proceder à validação do protocolo, foi realizada a preparação de uma amostra de osso de animal de idade conhecida (já datada no laboratório CENA da USP onde é utilizada a técnica de cintilação líquida) e uma amostra de osso encontrada junto com s cerâmicas encontradas no sítio Bananeiras descrito no capítulo 5.

Para as amostras de ossos foi adotada uma combinação de diferentes protocolos utilizados em laboratórios tradicionais como o da Universidade de Oxford, no Reino Unido e o da Universidade da California Irvine, nos Estados Unidos. Para a combustão e a grafitização foi utilizado o protocolo do Laboratório de Radiocarbono – UFF para amostras orgânicas, descritos no capítulo 2.

Foram realizadas análises para as duas frações do osso (orgânica e inorgânica). Os protocolos utilizados para a extração do colágeno e da apatita do osso serão descritos a seguir.



Figura 6.2: Foto da amostra de osso encontrada no sítio bananeiras dentro de uma urna funerária de material cerâmico.

### 6.6.1 Protocolo extração do colágeno

A massa utilizada para a extração do colágeno foi 150-200 mg de osso macerado. É importante não colocar pedaços muito grandes.

#### **Pré-tratamento químico**

##### **Descalcificação:**

Adicionar 6ml de HCl 0.5M por tempo entre 24 e 36 horas à temperatura ambiente.

##### **Lavagem:**

Pipetar o HCl e lavar duas vezes com H<sub>2</sub>O UP. Ou até obter Ph neutro. **Gelatinização:**

Nessa hora é muito importante que a temperatura do heat block seja constante, para isso é necessário ligar o heat block antecipadamente (enquanto vai lavando a amostra), para que quando o osso for colocado no heat block a temperatura seja 75°C.

Colocar HCl 0.01N (pH 3) e deixar no bloco de aquecimento por até o dia seguinte (aproximadamente 24h). Colocar 6ml de ácido (ou 3/4 do tubo).

OBS.: Não deixar mais do que 24h, no dia seguinte retirar do heat block e deixar a temperatura ambiente até a hora que for mexer novamente.

A solução de gelatina é filtrada usando um 100 um polietileno Eezi-filtro<sup>TM</sup> e os resíduos insolúveis são descartados;

### **Filtragem:**

Os ultrafiltros tem que passar por um procedimento de limpeza e devem permanecer de molho em água UP. Para isso na última vez lavei 3 vezes com ultrassom e para cada lavagem ultrassom os filtros foram lavados e centrifugados três vezes.

Nesse passo serão utilizados dois filtros. Um para reter contaminantes pequenos e outro para reter o material desejado: o colágeno. Esse material retido no segundo filtro será a amostra. Para fazer isso colocar o filtro de 45 dentro do ultrafiltro vivaspin 15 30kD e depois com uma seringa vão injetar a amostra gelatinizada no primeiro filtro (ultrafiltro 9-µm Eezi<sup>TM</sup> filter). Colocar o ultrafiltro vivaspin na centrífuga por tempo de cinco minutos e o que ficar dentro do filtro (O QUE NÃO PASSAR PELO FILTRO) é recolhido.

O filtro da seringa deve ser usado primeiro, o que passar por ele vai direto para o ultrafiltro. A gelatina filtrada é então pipetada para um ultrafiltro (Vivaspin 15 30 kD MWCO) e centrifugada a 2500-3000 rpm até que a fração da gelatina seja 0,5-1 mL > 30-kD permanece.

### **Liofilizar:**

A amostra deve ser congelada no freezer 24h e em seguida, levada ao liofilizador.

### **Lavagem dos ultrafiltros**

A lavagem dos ultrafiltros é feita da seguinte maneira:

Duas lavagens passando pela centrífuga em água ultrapura;

Colocar as amostras em um Becker com água ultrapura suficiente para cobrir os filtros no ultra-som 2 vezes durante 30 minutos cada.

Centrifugar três vezes em água ultrapura;



Figura 6.3: Foto da amostra de osso durante o procedimento de ultrafiltração.

### 6.6.2 Protocolo apatita

O protocolo da apatita foi realizado com base em (? ). A massa utilizada para datar a parte carbonática do osso foi 1-1.5 g de osso macerado. Para a remoção da fração orgânica do osso foi utilizado 1.5% de hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ), por 48h a temperatura ambiente.

Recentemente foram analisadas a eficiência do hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ) e do clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) para a remoção da fração orgânica para ossos cremados (Snoeck et al. 2016) e os estudos confirmaram que o hipoclorito de sódio é muito mais eficiente na remoção da matéria orgânica do osso. Em seguida foi realizado o protocolo para amostras de carbonato, seguindo o protocolo já estabelecido no LAC-UFF, conforme descrito no capítulo 2.

Com uma mesma amostra foi realizado também teste sem remover a fração orgânica, utilizando a mesma quantidade inicial de amostra, injetando ácido fosfórico diretamente e em outro tubo com a mesma quantidade de amostra foi realizado o tratamento para carbonato, também sem extrair a fração orgânica.

Para a amostra injetando ácido fosfórico diretamente após vácuo, não conteve gás suficiente na linha de purificação, talvez o tratamento exigisse uma quantidade maior de amostra. Já a outra com o tratamento químico para carbonato, obteve gás na linha de purificação, mas ainda não foram obtidos os resultados do acelerador.

## 6.7 Resultados

Das três amostras de idade conhecida preparadas e medidas neste trabalho, duas tiveram corrente suficiente para terem sua concentração isotópica determinada e uma será refeita. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1:

Referência CENA	Idade de Radiocarbono (anos AP) CENA	Referência LAC-UFF	Idade de Radiocarbono (anos AP) LAC-UFF
913	$1180 \pm 20$	14P17A01	$1399 \pm 66$
920	$2790 \pm 40$	14P17A02	$1908 \pm 42$
942	$15700 \pm 90$	14P17A03	não determinado

Tabela 6.1: Resultados amostras de osso.

As datas obtidas são de mesma ordem de grandeza que o esperado. No entanto, os resultados indicam que diferenças no protocolo de preparação de amostras no CENA levaram a diferenças significativas nas idades determinadas. É importante notar que no método de cintilação líquida, utilizado no laboratório CENA, da USP, são necessários dezenas de gramas de material ósseo para possibilitar uma datação, enquanto que com o método de Espectrometria de Massa com Aceleradores, cerca de 200 mg de amostra foram utilizados. Além disso, a utilização de amostras muito grandes não permite a filtração do colágeno de forma adequada, o que pode também influenciar os resultados.

# Capítulo 7

## Gravuras e quadros

### 7.1 Introdução

A técnica de  $^{14}\text{C}$  é utilizada ainda como meio de investigação científica.

### 7.2 Constituição dos quadros e gravuras

Os quadros e gravuras são feitos à partir da madeira e para realizar qualquer tipo de tratamento químico nesses tipos de amostras é necessário saber a composição da madeira para melhor entendimento de qual procedimento adotar.

Os principais elementos que existem na madeira são o Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e o Nitrogênio, este último em menor quantidade. Além destes elementos, encontram-se também os elementos que constituem as substâncias minerais existentes na madeira, esses elementos são: Cálcio, Magnésio e o Potássio.

Os principais componentes macromoleculares são: celulose, lignina e polioses (hemice-lulosas). É necessário entender a diferença entre esses componentes para entender qual o tratamento químico mais eficiente.

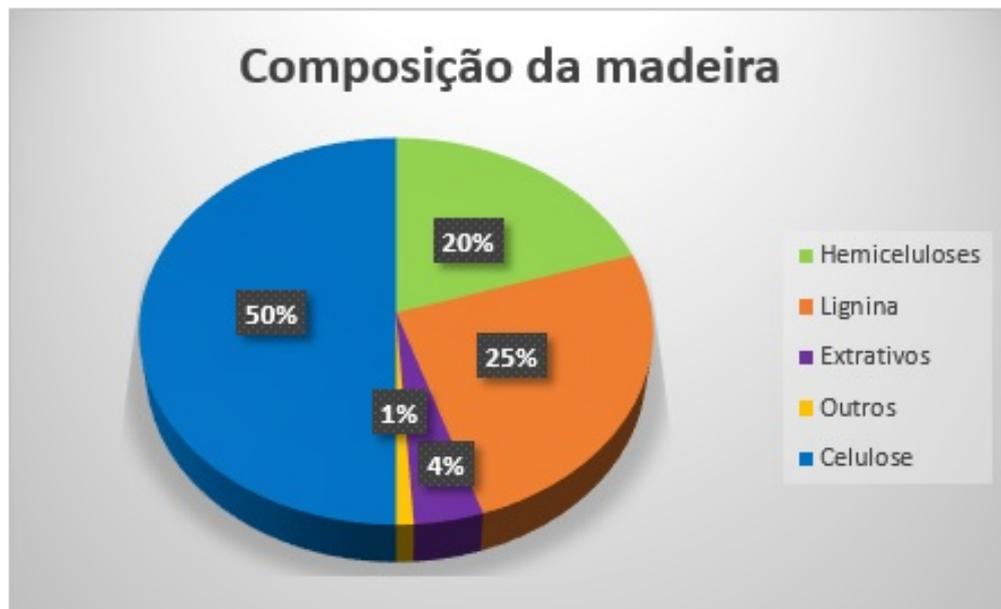


Figura 7.1: Composição da madeira

### **Celulose**

A celulose é o constituinte mais abundante da madeira, constituindo cerca de 50% da sua composição química. Sua fórmula molecular é:  $(C_6H_{10}O_5)$  e é um dos principais constituintes da madeira, juntamente com a lignina e outros constituintes.

### **Alfa celulose**

É a porção da celulose que é insolúvel em hidróxido de sódio. Para isolar a alfa-celulose é necessário um tratamento com forte base seguida com lavagem com ácido.

### **Holocelulose**

É a porção total de todos os polissacarídeos da madeira que é composto pela celulose e pela hemicelulose que é obtido através da remoção do extrativos e lignina do material original. A hemicelulose possui unidades de açúcares diferentes de cinco a seis átomos de carbono em sua composição o que a diferencia da celulose.

A holocelulose, que é a celulose da madeira é obtida através da remoção da lignina. Para datar essa fração da amostra é necessário realizar um branqueamento na madeira

com clorito de sódio e ácido (Southon et al. 2010).

A celulose é a parte mais confiável da madeira para a datação, pois não se trans-  
lada dentro da árvore e não troca carbono com a atmosfera, após a sua formação  
(Southon et al. 2010).

### Lignina

A lignina é uma substância da madeira que corresponde a 25-35% da composição  
da madeira. A lignina é constituída por uma cadeia de polímeros formada por uma  
rede tridimensional (26). Ela é resistente a algumas reações químicas que causam  
a degradação da madeira naturalmente. Essa substância é solúvel em base e não é  
hidrolisado em ácido, já a celulose é hidrolisado em ácido.

A lignina pode ser extraída a partir de celulose da madeira usando um ácido forte tal  
como ácido sulfúrico.

Para analisar o estado de degradação da madeira pode ser feita análise de difração de  
raio-x.

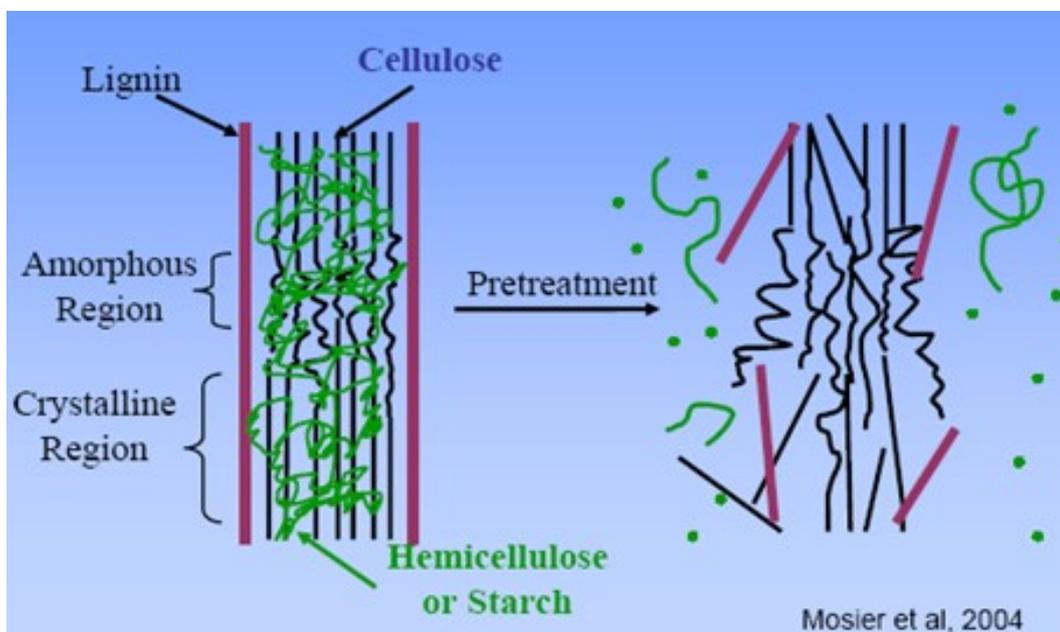


Figura 7.2: Composição da madeira

### 7.3 Diferença entre ABA e extração celulose

A tratamento químico ABA (ácido-base-ácido), como foi descrito no capítulo 2 é utilizado para a maior parte das amostras orgânicas. Não existe um protocolo padrão. O ABA não remove toda contaminação para amostras de madeira, para alguns casos onde a contaminação interfere no resultado é necessário um tratamento químico mais forte, em alguns laboratórios são utilizados ABOX (ácido-base e oxidação) e extração da celulose. O ABOX é um tratamento químico mais efetivo que o ABA a diferença entre ele e o ABA é a etapa de oxidação.

Segundo (Bronk Ramsey; 2009) a alfa celulose é a parte mais interna da madeira e que não troca carbono com o ambiente com contaminantes que estão perto da data limite. Segundo Southon o clorito de sódio  $\text{NaClO}_2$  incorpora  $\text{CO}_2$  da atmosfera, para amostras velhas não pode ser utilizado esse tratamento químico, ou ser utilizado com muito cuidado, pois incorporando o  $\text{CO}_2$  atmosférico durante o tratamento com o clorito de sódio, tem que ser realizado algum tratamento químico posteriormente para remover esse dióxido de carbono incorporado, caso contrário as amostras podem ter resultados mais jovens do que a idade real.

Esse tratamento químico utilizando o bleaching também não é possível para amostras degradadas ou não preservadas, pois o tratamento químico é mais forte e requer o uso da pipeta por várias vezes e isso diminui o rendimento final.

Segundo (Southon et al. 2010) a extração da holocelulose tem sido realizados quando é desejável datar uma madeira do período pós-bomba e um período imediatamente pré-bomba, quando é necessário remover lignina e resinas, que são as partes móveis da madeira e podem gerar alguma contaminação para outros anéis de árvore no momento, nos quais esses componentes se movem. Esse efeito de translocação influencia menos em amostras de madeira de antiga, pois a contaminação será muito pequena comparada com a idade da madeira.

A extração de celulose pode ser vista como um dos vários métodos de pré-tratamento  $^{14}\text{C}$  fortes para a remoção de contaminação exógena de pólen e de sedimentos finos orgânicos e para a datação de amostras de madeira recentes.

## 7.4 Materias e métodos

A gravura é de origem alemã e acreditada ser do início do século 16 (gravura de Hans Burgkmair ,1473 - 1531).

A gravura é do artista Hans Burgkmair, que viveu no século 16, sendo contemporâneo de Albrecht Dürer, que é um dos maiores gravuristas conhecidos.

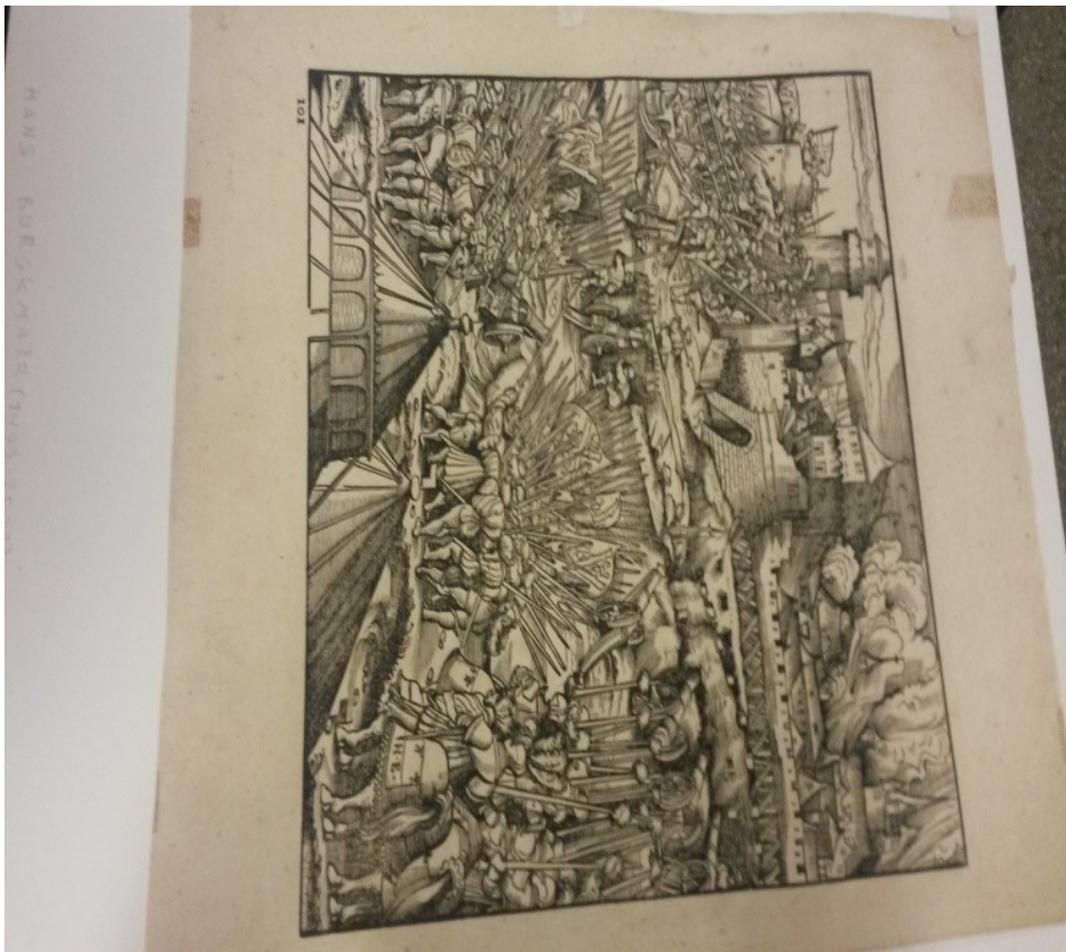


Figura 7.3: Foto da gravura Hans Burgkmair ,1473 – 1531.

Para as análises foram retirados 4 pontos distintos: base, topo e 2 pontos com possível contaminação por uso de fita durex, que é moderno. Com cada amostra foram realizados 2 tratamentos químicos diferentes, o primeiro envolvendo a purificação da matéria orgânica do material (ABA) e o outro objetivando a extração da celulose.

A massa inicial de amostra utilizada foi entre 15-25 mg.

É necessário esclarecer que a datação é feita no papel e, portanto, retrata a idade dos anéis etários da árvore utilizada para sua confecção e não a data de confecção da gravura. Além disso, as idades convencionais de radiocarbono devem ser calibradas com a curva relativa à localização de origem da amostra.

A extração de celulose é feita após o ABA, conforme foi descrito no capítulo 2 para amostras orgânicas. HCl 1.0M 2h 90°C Seguido por um tratamento com base NaOH 1.0M 1h 90°C e por último um tratamento com ácido HCl 1.0M 2h 90°C.

Cada lavagem com ácido ou base é feita até o sobrenadante ficar claro e entre cada etapa é feita 3-5 lavagens com água ultra pura, até que o ph fique neutro.

### **Solução Bleach**

Para o bleach é necessário o preparo do clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) 1M, para isso serão necessários 9g de  $\text{NaClO}_2$  para cada 100 ml de água ultra pura.

Após o ABA e a lavagem com água ultra pura são adicionados na amostra 3ml  $\text{NaClO}_2$  1M + 3 ml de HCl 1M a uma temperatura de 70°C durante 3-4 horas.

Esse procedimento é repetido até que a madeira esteja branqueada. É importante verificar a coloração do sobrenadante, a solução estará insaturada quando a cor da solução não estiver mais cor de ouro, quando estiver amarelada e a madeira ainda não estiver clara, deverá trocar a solução de ácido e clorito de sódio. Em média 2 ou 3 vezes repetições são suficientes.

Por último, é feita uma lavagem com H<sub>2</sub>O UP é feita 3-5 vezes até que o pH seja neutro.

OBS.: Para deixar em overnight as amostras foram mantidas em HCl 1M, nessa etapa,

prevenindo a incorporação de  $\text{CO}_2$ .

Essa solução com ácido e clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) é bastante ácida (ph aproximadamente 1) e isso impede que a madeira incorpore carbono da atmosfera (Southon et al. 2010).

O hipoclorito de sódio que é a fonte de  $\text{Cl}_2$  para o branqueamento a base de cloro. Pesquisadores tem testado o uso do clorito de sódio no lugar do hipoclorito, embora o clorito seja preterido porque o  $\text{Cl}_2$  produzido ataca somente a lignina e não gera  $\text{Cl}_2$  livre prejudicial. Alguns laboratórios utilizam o ácido acético ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  no lugar do  $\text{HCl}$  (Pearson e Stuiver 1986); (Long et al. 1992).

O clorito de sódio deve ser preparado imediatamente antes da realização do tratamento químico e descartado ao final do tratamento, pois para amostras de madeira antiga, foi verificada uma contaminação através da absorção de  $\text{CO}_2$  atmosférico (Southon et al. 2010) outra possibilidade de contaminação é sugerida que seja substituição de grupos hidroxila em estruturas de madeira por  $\text{Cl}^-$  que ocorre, até certo ponto durante a deslignificação clorito a pH baixo, por exemplo (Svensson et al. 2006) pode levar a carboxilação subsequente através de uma nova substituição de  $\text{Cl}^-$  por íons de carbonato, mas, novamente, esta segunda etapa requer condições alcalinas.

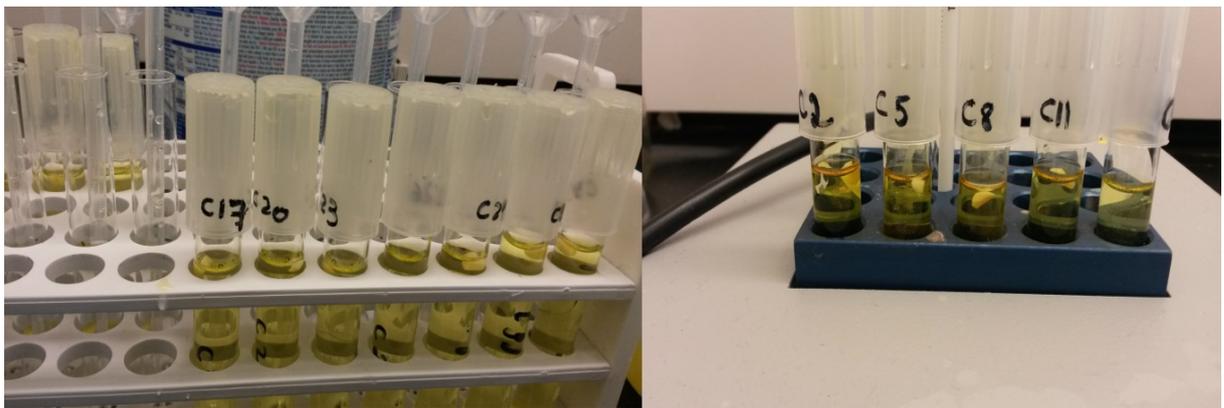


Figura 7.4: Foto das amostras durante o tratamento químico.

LACUFF	Amostra	Idades <sup>14</sup> C	Incerteza	pMC	Incerteza	identificação
160086	15P41A01-X	200	26 (13.20%)	97.538	0.320 (0.33%)	Topo
160087	15P41A01-A	117	29 (24.62%)	98.558	0.352 (0.36%)	Topo celulose
160088	15P41A02-X	-168	30 (17.60%)	102.113	0.375 (0.37%)	Topo (durex)
160089	15P41A02-A	-93	27 (28.91%)	101.169	0.339 (0.34%)	Topo (durex) celulose
160090	15P41A03	134	29 (21.92%)	98.342	0.360 (0.37%)	Base
160091	15P41A03-A	124	28 (22.84%)	98.466	0.347 (0.35%)	Base ce- lulose
160092	15P41A04	-461	30 (6.46%)	105.904	0.392 (0.37%)	Base (durex)
160093	15P41A04-A-X	-461	26 (5.54%)	105.904	0.336 (0.32%)	Base (durex) celulose
160094	15P41C01-X	11390	50 (0.44%)	24.221	0.149 (0.62%)	C5 (refe- rência)

Tabela 7.1: Resultados das amostras extraídas da gravura

## 7.5 Resultados

Os resultados mostraram a presença de carbono moderno na região onde foi utilizada fita durex, mesmo quando extraída a celulose.

Para isso, é importante ter sempre a preocupação de qual parte da amostra será realizada a datação para que a data seja confiável.

Considerando que o material não tenha sido tratado com reagentes sua idade mais provável seria do século XVII ou mais recente, mais provavelmente dos séculos XVIII ou XIX. Os gráficos abaixo mostram a distribuição de probabilidade das idades calibradas.

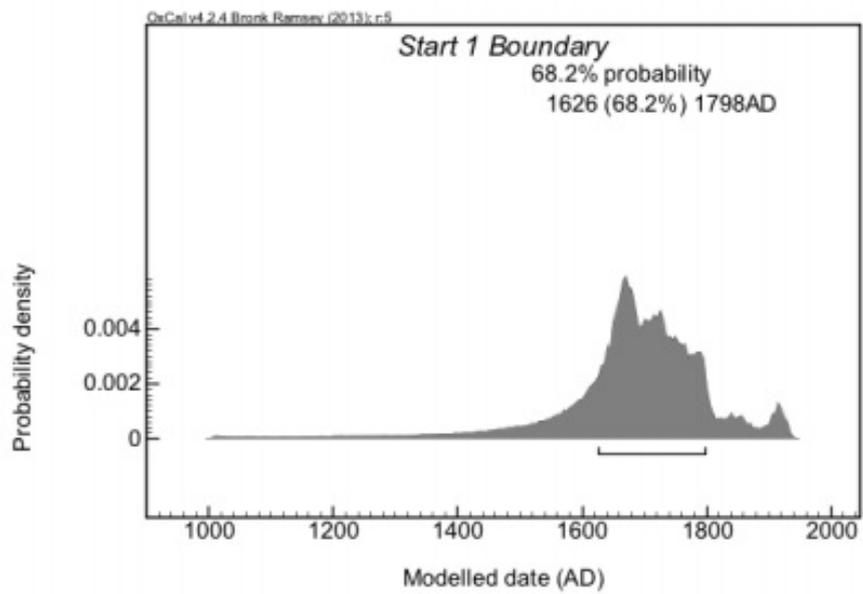


Figura 7.5: Data modelada

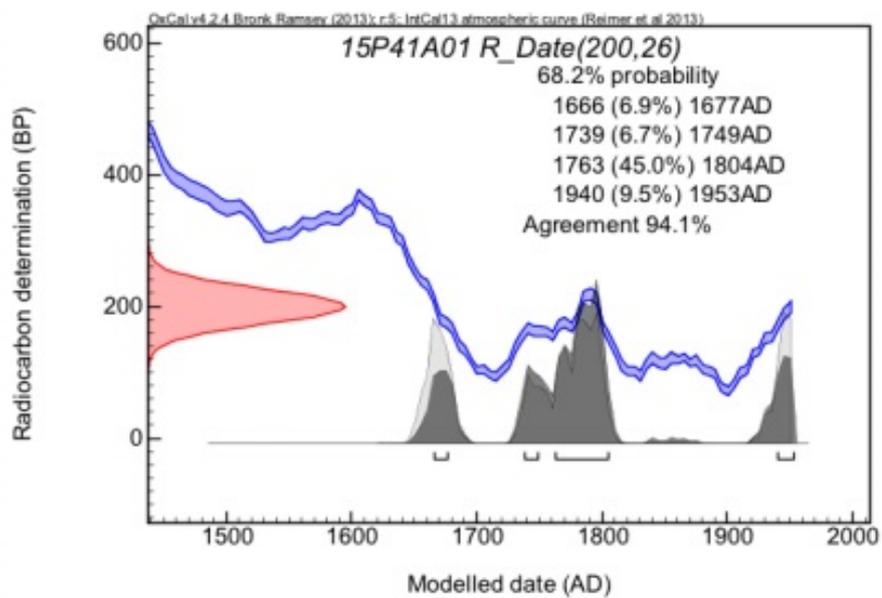


Figura 7.6: Amostra 15P41A01

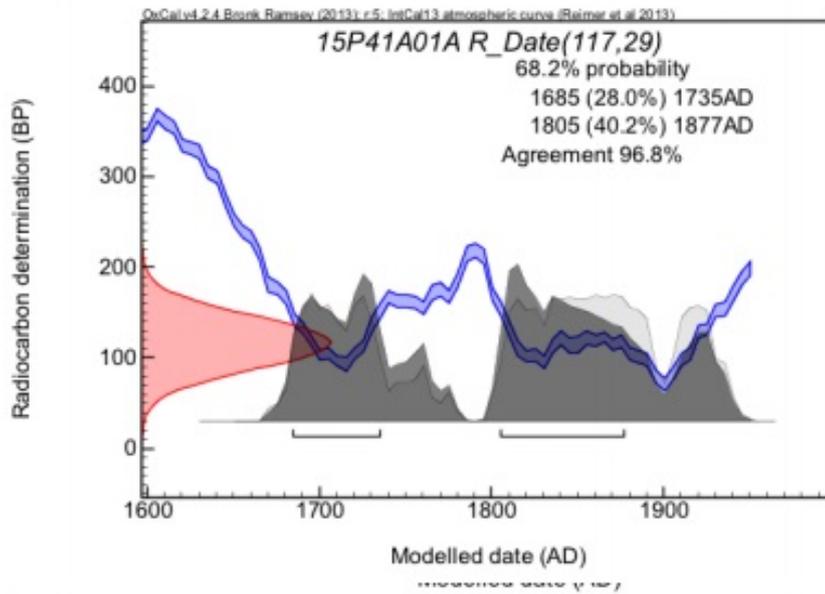


Figura 7.7: Amostra 15P41A01A

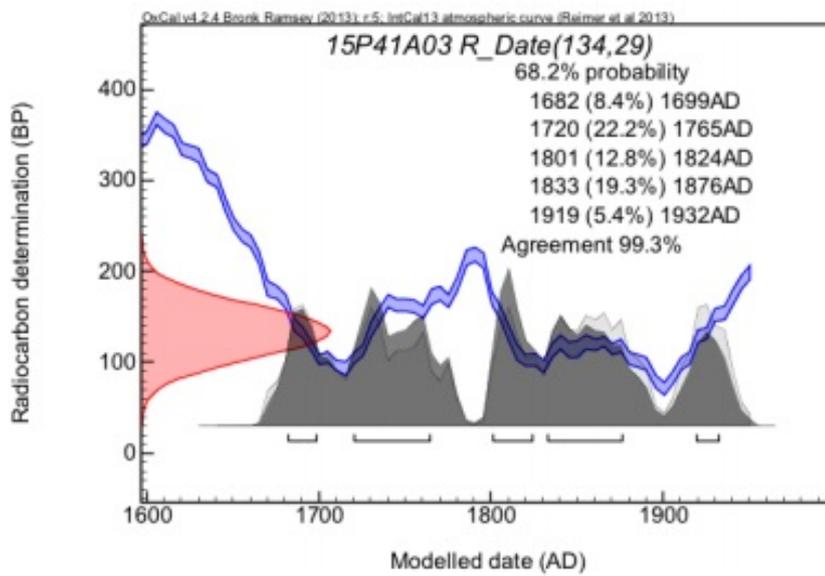


Figura 7.8: Amostra 15P41A03

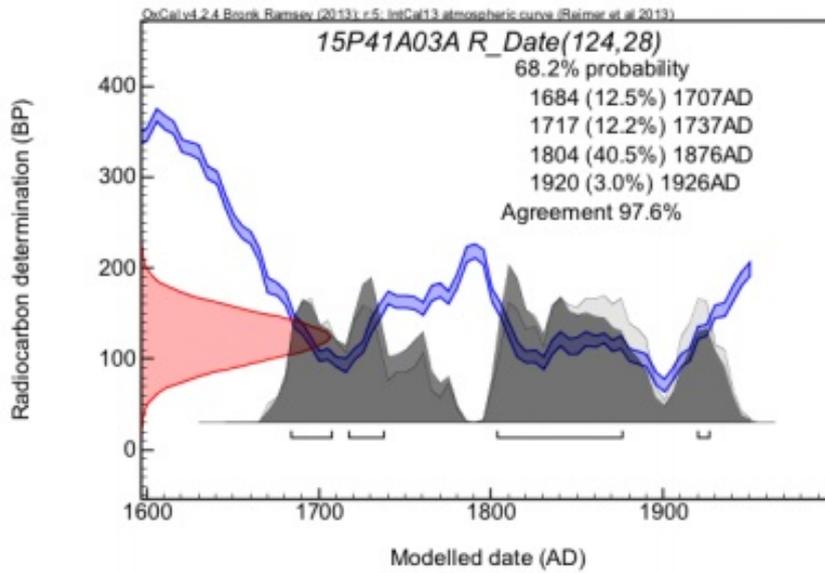


Figura 7.9: Amostra 15P41A03A

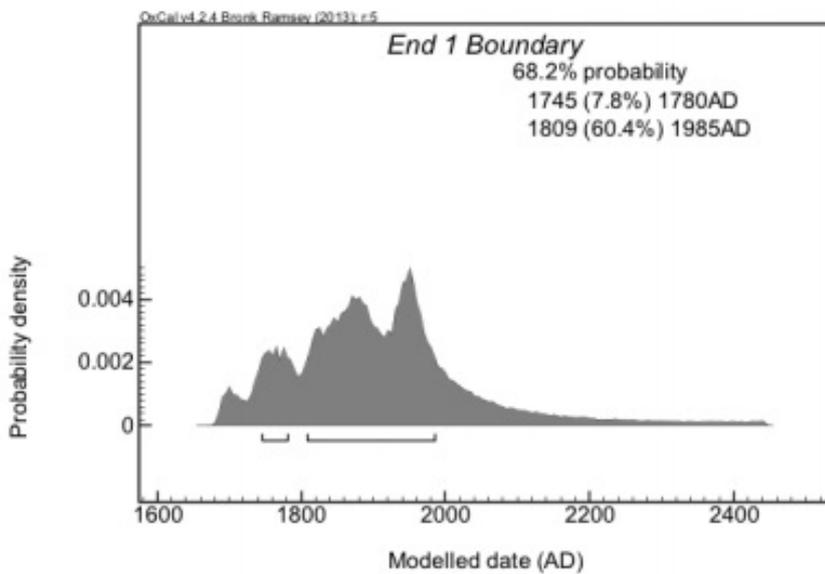


Figura 7.10: Idade modelada

## Capítulo 8

# Medidas de radiocarbono em folhas de Ipê no estado do Rio de Janeiro durante 2014 e 2015

As amostras realizadas nesse capítulo da tese foram analisadas no laboratório da Universidade da Califórnia em Irvine (UCI). O trabalho foi sugerido pela Doutora Guaciara Macedo dos Santos, pesquisadora na UCI, durante o período de 15 dias de estágio, no qual estive na UCI. O trabalho teve início no ano de 2014, quando as primeiras amostras foram coletadas no estado do Rio de Janeiro, Brasil e as análises foram iniciadas no período de doutorado sanduíche durante 3 meses na UCI com supervisão da Dr Guaciara e financiamento da CAPES. Nos anos subsequentes novas análises foram necessárias para continuar o trabalho e as amostras foram enviadas para UCI para manter o mesmo padrão de controle das análises.

## 8.1 Introdução

O  $^{14}\text{C}$  não é usado somente para estudos cronológicos, como foi feito nos capítulos anteriores. O  $^{14}\text{C}$  pode ser utilizado também em estudos como traçador ambiental, monitorando, por exemplo, o grau de poluição em regiões populosas.

Pesquisadores tem confirmado que o aumento mundial contínuo da quantidade de  $\text{CO}_2$  atmosférico é causada por contribuições antropogênicas de  $\text{CO}_2$ . ((Djuricin et al.; 2012) (Pataki et al. 2007). Desde o final do século 19, atividades antropogênicas resultaram num aumento contínuo da concentração de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera com seu espectro resultante no aquecimento global e os aspectos consequentes de mudanças climáticas - o chamado: efeito estufa. A maioria dessas contribuições estão associadas com a queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural). No entanto, desmatamento, queimadas e mudanças no uso da terra, também podem desempenhar papéis importantes.

O  $\text{CO}_2$  a partir de combustíveis fósseis esgota assinatura  $^{14}\text{C}$  de ar limpo na atmosfera. Medições de carbono 14 de plantas anuais, tais como folhas de árvores de folha decíduas, pode ser usado para obter informações de tempo integrado da relação de combustível fóssil atmosférica de uma região. Esta informação pode ser interpretada como um mapa  $\Delta^{14}\text{C}$ , que é essencial para monitorar os esforços da diminuição de emissões de  $\text{CO}_2$  e/ou picos de crescimento em todo o mundo. Contudo, não há relatos de dados atuais para contribuições antropogênicas, tanto de carbono biogênico e fósseis, a partir das principais áreas urbanas do Brasil. Para este estudo foram utilizados isótopos de carbono ( $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ ) para inferir fontes de  $\text{CO}_2$  na região sudeste brasileira densamente povoada. Para um ponto de partida, o estudo foi concentrado na coleta de folhas Ipê (Tabebuia, uma árvore de folha decídua popular) de toda o estado do Rio de Janeiro maio-junho de 2014 e 2015, para obter uma distribuição de  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$  de cada área urbana.

Desde a revolução industrial onde teve início a queima de combustíveis fósseis (Suess; 1955), aumentou o número de CO<sub>2</sub> empobrecido em <sup>14</sup>C, diferentes setores contribuem para esse aumento (indústria, transporte, agricultura, etc.)

Por outro lado, no Brasil, o cenário mundial, o desmatamento ocupa o primeiro lugar no ranking de emissões de CO<sub>2</sub>, concentrando 75% das emissões nacionais em 2010 (MCT) 1994 (nacional Inventário), Esse número caiu parágrafo 57,7% em 2005 (MCT ) e Pará 35% em 2013 (EEG). Embora o desmatamento é responsável pela maior parte das emissões no Brasil, tem sido a perder terreno para outros sectores, como a energia. [Relatório com Dados Sobre o Desmatamento no Brasil-2010, Estimativas Anuais de emissões de gases de Efeito Estufa no Brasil, IBGE, INPE].

Embora, o pico de densidade do Rio de Janeiro seja relativamente alto (48.300 pessoas / km<sup>2</sup> em 2013), sua entrada CO<sub>2</sub> na atmosfera é ainda menor do que outros centros urbanos em US (Riley et al. 2008) e (Park et al. 2013), (Ding et al. 2013) , (Xi et al. 2011) Ásia.

Pesquisas têm mostrado que radiocarbono pode ser usado como marcador nos estudos de ecossistemas (Hsueh et al. 2007), (Turnbull et al. 2009) e trabalhos anteriores também medido o sinal de fóssil CO<sub>2</sub> derivado de combustível incorporados nas folhas. Este estudo foi feito na Coréia (? ), América do Norte (Hsueh et al. 2007).

O CO<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis esgota assinatura <sup>14</sup>C de ar limpo na atmosfera. Medições de carbono 14 de plantas anuais, tais como folhas de árvores de folha caduca, pode ser usado para obter informações de tempo integrado da relação de combustível fóssil atmosférica de uma região.

O crescimento da população acarreta em um aumento do CO<sub>2</sub> emitido na atmosfera. Atualmente no Rio de Janeiro a maior contribuição de CO<sub>2</sub> na atmosfera é devido aos transportes que dobrou nos últimos 10 anos (? ).

A redução de radiocarbono sobre os níveis de fundo foi, então, usada para inferir as

quantidades de CO<sub>2</sub> derivadas de combustíveis fósseis em todo o estado do Rio de Janeiro.

Neste estudo, nós medimos <sup>14</sup>C a partir de plantas anuais, a fim de monitorar as emissões de CO<sub>2</sub> no estado Rio de Janeiro em 2014 e 2015.

## 8.2 Ipê

O Ipê é uma árvore do gênero *Tabebuia* e pertence à família Bignoniaceae. É uma árvore popular decídua ou caduca, ou seja, as folhas desse tipo de árvore caem anualmente. O Ipê está presente em várias regiões do Brasil.

O Ipê tem muitas famílias. O ipê-branco (*Tabebuia roseoalba*), o ipê-rosa (*Tabebuia heptaphylla*) e o amarelo (*Handroanthus albus*).

A madeira do Ipê é bastante valorizada, por ser uma árvore muito resistente, flexível e por resistir a umidade, ela é utilizada na construção civil e naval. O ipê tem também, um grande valor medicinal e ornamental, com ampla utilização na arborização urbana e na recomposição vegetal de áreas degradadas (Pott et al. 1994) citeLorenzi2000.

O ipê floresce de julho a setembro e frutifica em setembro e outubro. Após o período da floração, aparecem as folhas, com 5 a 7 folíolos. No inverno, porém, a árvore se apresenta totalmente sem folhas e flores.

As diversas variedades de ipê, as bigoneacea são distribuídas por 120 gêneros, com cerca de 800 espécies. As que mais se destacam, porém, são as seguintes:

- ipê-amarelo ou ipê comum (*tecoma longiflora*) – pode atingir 25 metros de altura, sendo bastante encontrado em Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo, Mato Grosso e Goiás;
- ipê-branco ou ipê-mandioca (*tecoma Alba*) – é encontrado nos Estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro e Paraná;

- ipê-tabaco (*tecoma insignis*) – a árvore é mais baixa que as demais, porém apresenta uma ramagem abundante;
- ipê-contra-a-sarna (*tecoma impetiginosa*);
- ipê-roxo ou ipê-rosa (*tecoma heptaphylla*) – é encontrado desde o Piauí até Minas Gerais, São Paulo e Goiás.

O ipê é uma árvore de porte pequeno, mas pode chegar a alturas de 15 metros dependendo da espécie.



Figura 8.1: Foto do epê amarelo florido.

Como o ipê é caracterizado pelas flores coloridas que nascem no período do outono, essa árvore é geralmente plantada em praças apesar de ser encontrada de forma nativa em florestas e próximo a estradas no estado do Rio de Janeiro.

Recentemente, segundo dados da prefeitura do Rio de Janeiro, foram plantados vários ipês na cidade do Rio de Janeiro.



Assim, com 376 habitantes/km<sup>2</sup>, este estado tem a segunda maior densidade populacional depois do Distrito Federal (Brasília), que tem apenas 5,780.0 km<sup>2</sup> de área e densidade de 444,66 habitantes/km<sup>2</sup>. O estado do Rio de Janeiro contém 92 municípios. Esses municípios são organizados em 8 regiões (Região Metropolitana, Noroeste Fluminense, Norte Fluminense, Serrana, Baixadas Litorâneas, Médio Paraíba, Centro-Sul Fluminense e Costa verde), conforme o mapa abaixo.

A Região Metropolitana da cidade do Rio de Janeiro, capital do estado está localizado na costa ocidental da Baía de Guanabara, de frente para as cidades de Niterói e São Gonçalo é onde se concentra a maior parte das indústrias e do setor comercial do estado. Segundo dados do CEPERJ nessa região está 74% da população de todo o estado (segundo censo demográfico de 2000), segundo projeções do IBGE para 2015 esse número sobe para 78,14 %.

### **Relevo**

O Rio de Janeiro faz parte do bioma da Mata Atlântica brasileira. O relevo do estado possui montanhas e baixadas localizadas entre a Serra da Mantiqueira e o Oceano Atlântico. A sua paisagem é bem diversificada. As principais unidades de conservação do estado são os parques nacionais de Itatiaia, da Serra da Bocaina, da Serra dos Órgãos e da Restinga de Jurubatiba, a Floresta da Tijuca e os parques estaduais da Pedra Branca, da Ilha Grande e dos Três Picos e a Área de Proteção Ambiental de Guapimirim.

### **Clima**

O clima varia de tropical a subtropical. A temperatura média anual é de 22°C a 24°C e o índice pluviométrico varia entre 1.000 a 1.500 milímetros anuais. O verão é quente e chuvoso e o inverno costuma ser frio e seco.

### **Regime de ventos**

Devido ao vento frio trazido pelas Correntes das Malvinas, a região dos lagos é uma

das regiões mais secas do sudeste do Brasil, com precipitação anual de apenas cerca de 750 mm em cidades como Arraial do Cabo, Búzios e São Pedro da Aldeia, e não passando de cerca de 1.100 mm nas cidades mais chuvosas da região, como Saquarema.

## 8.4 A quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera

A concentração de dióxido de carbono tem aumentado nos últimos anos, desde a revolução industrial esses valores aumentaram de 280 ppm (partes por milhão) na década de 60 e alcançou o valor de 401.84 ppm em março de 2015 (NOAA).

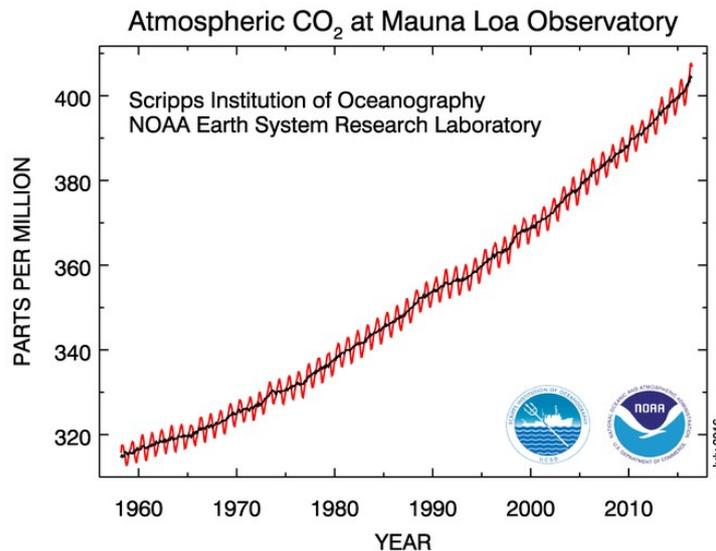


Figura 8.3: A curva vermelha no gráfico é o CO<sub>2</sub> a curva preta representa a sazonalidade. Fonte: NOAA.

A maior fonte responsável por esse aumento é a atividade humana, através do crescimento das indústrias com a queima de combustíveis fósseis, crescimento do CO<sub>2</sub> na atmosfera e a agricultura (queimadas e uso da Terra). Os gases que provocam esse efeito à partir da ação antropogênica são metano (CH<sub>4</sub>), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o óxido nitroso (NO<sub>2</sub>).

Uma parte do dióxido de carbono emitido, a partir desses gases é absorvida pelos

oceanos, que servem como sumidouros. De todo o CO<sub>2</sub> emitido 1/4 é absorvido pela Terra e 1/4 é absorvido pelos oceanos.

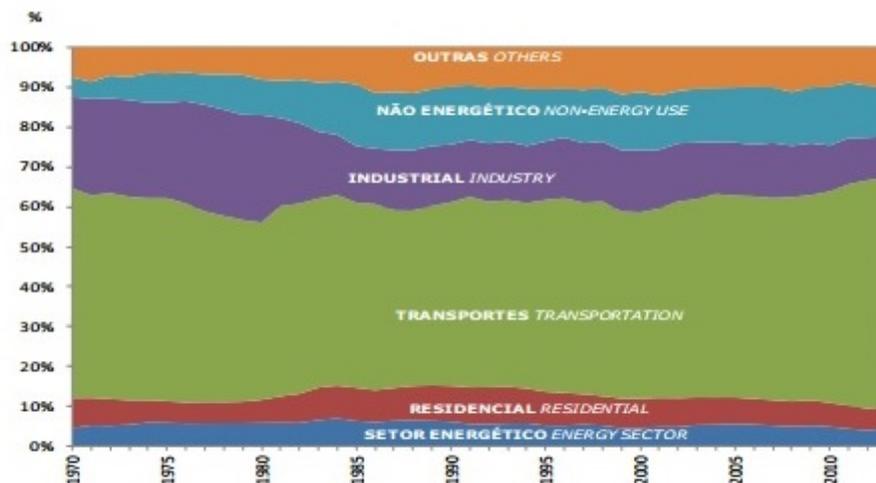


Figura 8.4: Composição por setor do consumo de derivados do petróleo. Fonte: BEN (Balanço energético Nacional) 2014 – ano base 2013.

Como pode ser visto observando o gráfico 1.9 o setor de transporte é o maior consumidor de derivados do petróleo no Brasil. O setor de transporte foi responsável pelo consumo de 82,9 % do consumo de óleo diesel em 2013 (? ).

No Brasil são utilizados diferentes combustíveis nos automóveis, os mais utilizados são a gasolina e o diesel. Em 2013, o setor de transporte foi responsável pelo consumo de 62,3 % de derivados do petróleo consumido no Brasil em 2013 (? ).

### Estimativas de emissão de combustíveis fósseis no RJ

Nos últimos anos, por toda a região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) tem sido realizada várias obras civis devido ao crescimento da região, ao avanço do setor imobiliário e preparação da cidade para os eventos internacionais, copa do Mundo e as olimpíadas de 2016.

Essas atividades desenvolvidas em obras civis são fontes potenciais que contribuem no aumento de poluentes atmosféricos. (Jourdan et al. 2006).

## 8.5 Materiais e métodos

As folhas de ipê foram coletadas em regiões de área urbana e rural do estado do Rio de Janeiro. As folhas foram coletadas em praças da cidade, casas, estradas ou onde fosse encontrado o Ipê no referente município.

As folhas, para o presente trabalho, foram coletadas nos anos de maio-junho de 2014 e 2015. Os meses de coleta foram mantidos os mesmos para verificar se houve alguma mudança da  $\Delta^{14}\text{C}$  de um ano para o outro.

Assim, no ano de 2015, foram coletadas folhas de Ipê dos mesmos locais do ano de 2014, e folhas de outros locais do estado do Rio de Janeiro para completar o mapa do RJ com as análises de distribuição da  $\Delta^{14}\text{C}$ .

Foram coletadas 3 ou 4 folhas de cada árvore em cada local visitado, as folhas foram limpas com água ultrapura e secas, na estufa a uma temperatura entre 50-60°C durante 48h. Com a preocupação de coletar aproximadamente a mesma altura em relação ao solo.

Em seguida 20 mg de folha foram cortados com o auxílio de um bisturi, evitando a parte das nervuras (vasos, por onde passa a água nas folhas) da folha, e colocadas em tubos de pyrex<sup>R</sup>. As amostras foram lavadas de 4 a 5 vezes com água ultrapura e aquecimento de 60-70°C por 30 min, cada lavagem. Ao final das lavagens, as amostras foram colocadas no aquecedor de tubos para secar a uma temperatura de 60°C.

Feito isso, 2.5 mg da amostra foram colocadas em tubos de quartzo contendo óxido cúprico e fio de prata, em seguida o tubo foi selado em vácuo para a combustão a 900°C por 3h.

As amostras foram grafitizadas na linha de grafitização através de redução por hidrogênio (Santos et al.; 2004). Na linha de grafitização, uma parte do gás da amostra foi separado para a análise de  $\delta^{13}\text{C}$  e a outra parte para análise de  $\Delta^{14}\text{C}$ .

Os grafites foram analisados utilizando o acelerador da KCCAMS/UCI Facility 14C-AMS (2-3 ‰) (Santos et al.; 2007).

### **Reprodutibilidade do método**

Inicialmente a quantidade de 20 mg de folha de cada árvore foi retirada do lado direito do topo para cada amostra. Isso foi feito pois a assimilação de carbono pelas folhas pode não ser homogênea. Para verificar este fato, a análise de todas as amostras foi repetida para o lado esquerdo das folhas e verificamos que não diferença nos valores para  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\Delta^{14}\text{C}$ .

Outra questão que foi verificada era se a espécie do ipê, ou seja, se folhas coletadas de árvores que florescem em branco, rosa ou amarelo, iriam fazer diferença nos resultados. Para isso foram coletadas árvores de diferentes flores de um mesmo local e foi verificado que a espécie também não influencia nos resultados obtidos.

## **8.6 Resultados e discussões**

No geral, os valores  $\Delta^{14}\text{C}$  individuais a partir desta faixa estudo de -10 a 32 ‰, quando  $\delta^{13}\text{C}$  valores suporte de -26 a -35 ‰. Foram compiladas estas observações  $\Delta^{14}\text{C}$  em um mapa  $\Delta^{14}\text{C}$  escala regional, incluindo as cidades do Rio de Janeiro e Niterói (localizados em cada lado da Baía de Guanabara).

Embora o número de amostras medidas aqui foram limitados, o nosso mapa  $\Delta^{14}\text{C}$  se assemelha ao mapa de densidade populacional RJ (figura 2), como maior densidade populacional está associado com o aumento das emissões antropogênicas de  $\text{CO}_2$  (principalmente de energia e ou veículo motorizado uso relacionado).

Valores de  $\Delta^{14}\text{C}$  das cidades de Teresópolis, São Pedro da Serra e Cachoeiras de Macacu (mais perto da Serra dos Órgãos) produziram os maiores valores  $\Delta^{14}\text{C}$ , que são ligeiramente superiores aos de Pt Barrow, Alasca em 2014 (valor de referência de fundo

de ar limpo aproximado para o Hemisfério Norte) - 25 ‰. Isto poderia ser atribuído às contribuições da biosfera devido à proximidade Mata Atlântica e / ou diferenças de latitudes.

Pequenas manchas de ar limpo nas cidades do Rio de Janeiro e Niterói são das áreas mais verdes mais perto de Corcovado no Parque Floresta da Tijuca Nacional (onde se localiza a estátua do Cristo Redentor e tem vista para a cidade) e Campo de São Bento, respectivamente.

A tabela com os resultados se encontra no final deste capítulo.

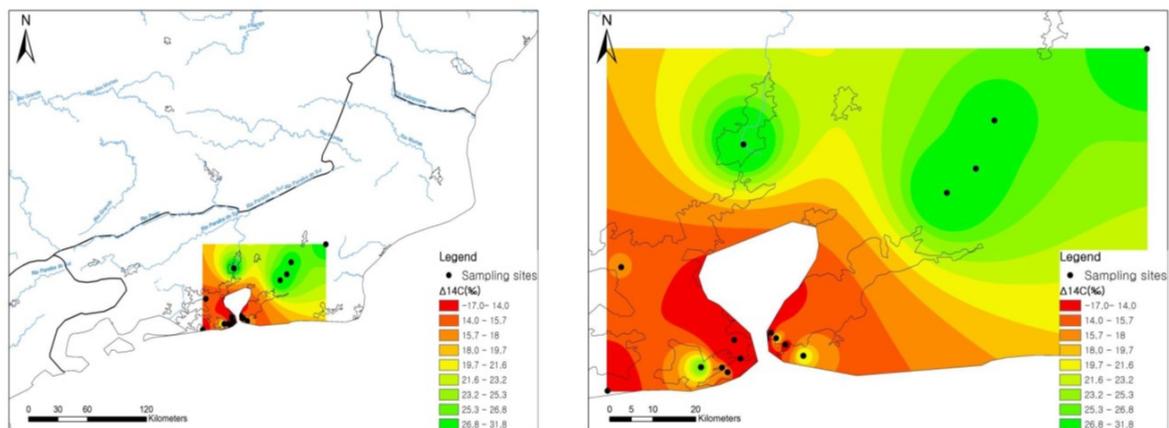


Figura 8.5: Reprodução do mapa da  $\Delta^{14}\text{C}$  com o uso do software ArcMap in ESRI company (Park et al. 2013)

## 8.7 Conclusões e perspectivas futuras

Foram coletadas mais folhas no ano de 2016, com o intuito de completar a distribuição da  $\Delta^{14}\text{C}$  em todo o estado do Rio de Janeiro. As amostras foram coletadas nos seguintes municípios: Caxias, Campos dos Goytacazes, campus da UENF (Campos dos Goytacazes), Bom Jesus de Itabapoana, Nova Friburgo, Quinta da Boa Vista, URCA, campus da UFRJ (Ilha do governador), Fio Cruz (Manguinhos), Itaperuna, Centro do Rio de Janeiro, Itaboraí, Paraty, Penedo (dois pontos de coleta, um na estrada e outro

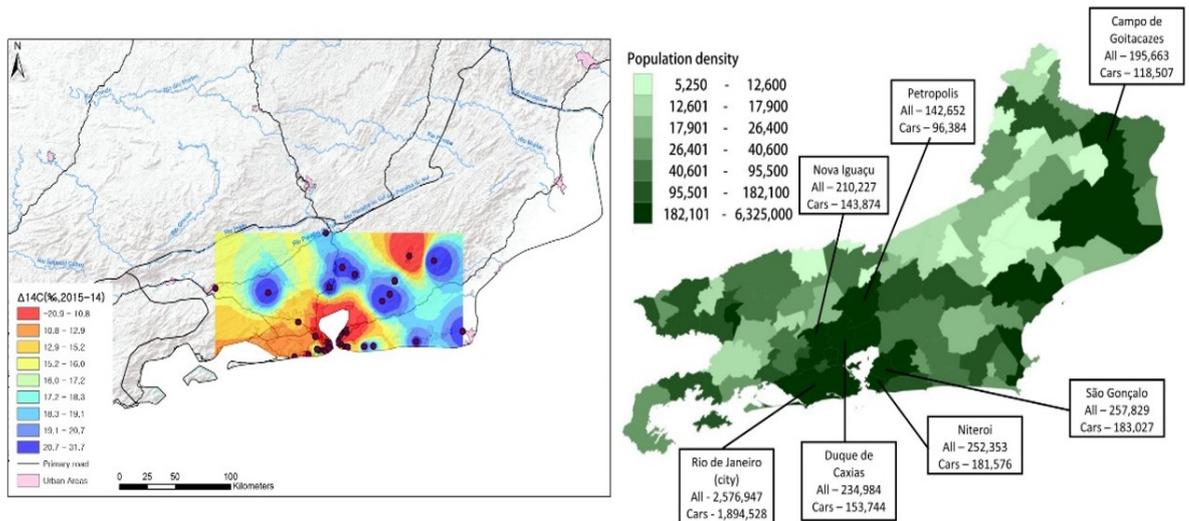


Figura 8.6: Mapa do Rio de Janeiro com  $\Delta^{14}\text{C}$  comparado com o mapa de densidade populacional. Fonte: IBGE.

no centro de Penedo).

As folhas de ipê localizadas em Nova Friburgo, foram coletadas em dois locais diferentes. Foi coletado no mesmo local de coleta de 2015 e num local mais afastado da estrada, cuja sua localização é a praça do suspiro, localizada no centro de Nova Friburgo.

Esses pontos de coleta foram escolhidos, para verificar o resultado do ano de 2015, se realmente o valor de  $\Delta^{14}\text{C}$  é bem negativo ou se foi algum erro nas análises.

Com o intuito de verificar também se não é um efeito local, por ser um ipê localizado na estrada, onde tem uma grande circulação de automóveis, foi escolhido um outro local, afastado da estrada para a análise de radiocarbono.

As amostras foram analisadas no laboratório de radiocarbono da Universidade da Califórnia, Irvine, e no ano subsequente ao doutorado sanduiche as amostras foram enviadas para o laboratório da UCI para manter as mesmas condições de controle das análises das folhas de ipê coletadas nos anos anteriores.

Latitude	Longitude	Ano de coleta	UCIAMS	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	$\pm$	$\delta^{13}\text{C}$
22° 27' 59"S	42° 39' 10"W	2015	159920	11.0	1.4	n/a

		2015	159921	8.4	1.4	n/a
22° 36' 34"S	42° 45' 9"W	2014	144355	31.7	1.7	-31.9
		2015	159922	25.5	1.5	n/a
		2015	159923	18.9	1.5	n/a
22°27'45"S	42°39'11"W	2014	144351	28.4	1.5	-27.1
		2014	144352	12.5	1.5	-31.8
		2014	144353	32.6	1.5	-29.9
		2015	159924	8.9	1.6	n/a
		2015	159925	11.8	1.3	n/a
22°33'36"S	42°41'31"W	2014	144354	27.6	1.5	-30.4
22°19'2"S	42°20'3"W	2014	144370	29.5	1.5	-27.9
22° 17' 2"S	42° 32' 3"W	2015	159926	-29.0	1.5	n/a
22°30'40"S	43°10'41"W	2014	144369	31.8	1.5	-28.6
22° 30' 31"S	43° 10' 54"W	2015	159927	9.0	1.3	n/a
		2015	159928	15.0	1.8	n/a
22° 56' 29"S	43° 1' 53"W	2015	159929	17.3	1.5	n/a
22° 53' 59"S	43° 7' 21"W	2015	159930	-13,8	1.3	n/a
		2015	159931	-8.4	1.5	n/a
22° 54' 21"S	43° 7' 51"W	2015	159932	13.5	1.3	n/a
22° 54' 15"S	43° 7' 58"W	2015	159933	19.9	1.3	n/a
22° 54' 15"S	43° 7' 46"W	2015	159934	-1.6	1.3	n/a
		2015	159935	-10.9	1.3	n/a
22° 54' 15"S	43° 7' 58"W	2015	159936	13.2	1.3	n/a
22° 53' 58"S	43° 7' 48"W	2014	144361	10.7	1.6	-30.1
		2015	159937	-1.6	1.6	n/a
		2015	159938	7.3	1.3	n/a
22° 49' 54"S	43° 3' 31"W	2015	159939	-13.6	1.3	n/a

22° 49' 50"S	43° 3' 27"W	2015	159940	-14.4	1.7	n/a
22° 49' 41"S	42° 6' 7"W	2015	159941	23.4	1.3	n/a
		2015	159942	22.8	1.4	n/a
22° 54' 8"S	42° 28' 41"W	2015	159943	21.6	1.4	n/a
22° 6' 60"S	43° 12' 36"W	2015	159944	19.1	1.3	n/a
22° 53' 54"S	43° 8' 1"W	2015	159945	15.1	1.3	n/a
22° 54' 30"S	43° 7' 52"W	2014	144371	20.5	1.5	-30.2
		2015	159946	18.2	1.3	n/a
		2015	159947	17.2	1.3	n/a
22° 49' 20"S	43° 2' 59"W	2015	159948	13.8	1.4	n/a
22° 55' 50"S	43° 10' 23"W	2015	159949	7.6	1.3	n/a
22° 55' 25"S	43° 10' 15"W	2015	159950	10.1	1.3	n/a
		2015	159951	6.3	1.8	n/a
		2015	159952	5.4	1.3	n/a
22° 55' 11"S	43° 10' 32"W	2015	159953	8.6	1.3	n/a
22° 54' 41"S	43° 10' 1"W	2015	159954	5.5	1.3	n/a
22° 31' 1"S	44° 6' 17"W	2015	28944	15.7	1.4	n/a
		2015	160017	12.9	1.3	n/a
22° 53' 37"S	43° 6' 59"W	2014	144365	12.2	1.5	-30.4
		2015	160018	3.1	1.3	n/a
22° 56' 26"S	43° 2' 19"W	2014	144363	22.4	1.5	-29.8
		2015	160019	13.9	1.3	n/a
22° 56' 12"S	42° 53' 55"W	2015	160020	25.0	1.4	n/a
22° 51' 30"S	43° 5' 37"W	2015	160021	13.7	1.4	n/a
22° 27' 50.702"S	42° 39' 12.601"W	2015	160022	15.6	1.4	n/a
22° 21' 59.320"S	43° 4' 39.920"W	2015	160023	22.9	1.4	n/a
		2015	160024	24.2	1.4	n/a

22°27'45"S	42°39'11"W	2015	160025	15.1	1.6	n/a
		2015	160026	24.3	1.4	n/a
22° 57' 3"S	43° 11' 3"W	2015	160027	-14.5	1.3	n/a
22°56'45"S	43°11'3"W	2014	144358	-17.1	1.5	-29.1
22° 53' 55"S	43° 7' 27"W	2015	160028	4.6	1.3	n/a
22° 51' 52"S	43° 17' 44"W	2015	160029	10.9	1.3	n/a
22° 54' 16"S	43° 6' 34"W	2014	144364	22.5	1.5	-27.6
		2015	160030	19.1	1.3	n/a
22° 57' 26"S	43° 16' 52"W	2014	144356	26.8	1.5	-35.6
		2015	160031	17.9	1.4	n/a
		2015	160055	22.2	1.4	n/a
		2015	160033	19.3	1.6	n/a
		2015	160034	18.3	1.4	n/a
		2015	160035	21.8	1.4	n/a
		2015	160036	19.8	1.3	n/a
		2015	160037	20.6	1.5	n/a
		2015	160038	21.2	1.5	n/a
		2015	160039	24.3	1.6	n/a
22°57'51"S	43°13'22"W	2015	160040	18.1	1.3	n/a
		2015	160041	22.7	1.3	n/a
		2015	160042	20.0	1.5	n/a
		2014	144357	17.1	1.5	-31.9
		2015	160043	25.5	1.4	n/a
		2015	160044	7.9	1.3	n/a
		2015	160045	4.1	1.3	n/a
		2015	160046	22.3	1.3	n/a
		2015	160047	20.7	1.3	n/a
		22° 32' 59"S	43° 40' 39"W	2015	160043	25.5
22° 59' 49"S	43° 20' 57"W	2015	160044	7.9	1.3	n/a
22° 49' 59"S	43° 2' 31"W	2015	160045	4.1	1.3	n/a
22° 25' 1"S	42° 58' 32"W	2015	160046	22.3	1.3	n/a
22° 56' 2"S	42° 49' 29"W	2015	160047	20.7	1.3	n/a

22° 48' 53"S	43° 2' 47"W	2015	160048	6.7	1.3	n/a
22°45'37"S	43°25'60"W	2014	144359	15.8	1.5	-32.8
22°58'26"S	43°12'40"W	2014	144360	16.8	1.4	-29.4
22°55'2"S	43°5'25"W	2014	144362	12.5	1.4	-26.3
22° 56' 29"S	43° 1' 53"W	2015	160049	25.7	1.5	n/a
22°54'30"S	43°11'49"W	2014	144368	7.3	1.4	-29.4
23°32'31"S	46°42'18"W	2014	144366	14.7	1.4	-29.3
23°32'31"S	46°42'18"W	2014	144367	17.3	2.1	-30.2
<b>Duplicatas</b>						
22°27'45"S	42°39'11"W	2015	160050	6.7	1.3	n/a
22° 54' 30"S	43° 7' 52"W	2015	160051	15.0	1.4	n/a
22° 27' 51"S	42° 39' 13"W	2015	159955	15.3	1.3	n/a
22° 55' 25"S	43° 10' 15"W	2015	160032	22.0	1.4	n/a
22° 59' 49"S	43° 20' 57"W	2015	159956	11.0	1.4	n/a

Tabela 8.1: Resultados das análises das folhas coletadas em 2014 e 2015.

# Conclusão

Neste trabalho foram apresentados métodos de preparação de diferentes tipos de materiais para datação de radiocarbono, com aplicação em cada contexto.

Os estudos realizados em diferentes instituições permitiram as análises das variadas frações de cada material e corroborou para o entendimento do sítio arqueológico ou do ambiente estudado. Com o desenvolvimento deste trabalho, agora no laboratório de radiocarbono da UFF é possível a análise de diferentes tipos de materiais. Para alguns materiais, como é o caso das cerâmicas serão necessárias melhorias na extração dos lipídios.

A técnica de AMS permitiu a datação usando uma quantidade muito pequena de material, como no caso do pergaminho que foram utilizadas 3 mg de material. Qual a menor quantidade de material poderemos utilizar? Poderíamos trabalhar com micro gramas ao invés de mili gramas? Até onde podemos ir com essa técnica?

# Referências Bibliográficas

- [Alves et al.; 2015] Alves, E., Macario, K., Souza, R., Pimenta, A., Douka, K., Oliveira, F., Chanca, I., Angulo, R.. *Radiocarbon reservoir corrections on the Brazilian coast from prebomb marine shells*. Quaternary Geochronology. 29: 30-35. 2015.
- [Angulo et al.; 2005] Angulo, R. J. et al. *Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast*. Radiocarbon, v. 47, p. 67–73, 2005.
- [Araújo; 2006] Araújo, C.A.R.. *Os Pergaminhos da Torá do Museu Nacional: crítica textual dos rolos referentes ao livro do Gênesis*. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 2006.
- [Araújo; 2012] de Araújo, C.A.R. Instituto Cultura Judaica Marc Chagall V. 4 n.1 (jan-jun) 2012.
- [Ascough et al.; 2005] Ascough, P., Cook, G., and Dugmore, A. *Methodological approaches to determining the marine radiocarbon reservoir effect*. Progress in Physical Geography, 29(4):532–547. 2005.
- [Berger et al. 1972] R. Berger, N. Evans, J.M. Abell, M.A. Resnik, Nature 235 (1972) 160.

- [Bonani et al.; 1992] G. Bonani, S. Ivy, W. Wölfli, M. Broshi, I. Carmi, J. Strugnell, *Radiocarbon* 34 843 1992.
- [Brock; 2013] F. Brock, *Radiocarbon* (55) 353 2013.
- [Bronk Ramsey et al.; 2004] Bronk Ramsey C., Higham, T., Leach, P. *TOWARDS HIGH-PRECISION AMS: PROGRESS AND LIMITATIONS. RADIOCARBON*, Vol 46, Nr 1 p 17–24. 2004.
- [Bronk Ramsey; 2009] C.B. Ramsey, *Radiocarbon* 51 337. 2009.
- [Bronk Ramsey; 2009] Radiocarbon dating: revolutions in understanding\*. *Archaeometry* 50(2): 249–275. 2008.
- [Burr; 2007] Burr, G.S., *Radiocarbon dating/Causes of Temporal Variations. Paleoceanography, Biological Proxies:2931-2941*. 2007.
- [Craig; 1953] Craig, H. *Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature*. *The journal of geology*, p. 115-149, 1954.
- [Dee et al. 2010] Dee, M.W., Brock, F., Harris, S.A., Bronk Ramsey, C., Shortland, A.J., Higham, T.F.G. Rowland, J.M. Investigating the likelihood of a reservoir offset in the radiocarbon record for ancient Egypt, *Journal of Archaeological Science*, 37,687-693. 2010.
- [de Vries; 1958] De Vries, H. *Variation in concentration of radiocarbon with time and location on earth*. Akademie Van Wet, 1958.
- [Ding et al. 2013] . Ding P, C D Shen, W X Yi, N Wang, X F Ding, D P Fu, K X Liu - FOSSIL-FUEL-DERIVED CO<sub>2</sub> CONTRIBUTION TO THE URBAN ATMOSPHERE IN GUANGZHOU, SOUTH CHINA, ESTIMATED

- BY  $^{14}\text{C}$  OBSERVATION, 2010–2011. *Radiocarbon*, Vol 55(2–3): 791–803. 2013.
- [Djuricin et al.; 2012] Djuricin, S., X. Xu, and D. E. Pataki, The radiocarbon composition of tree rings as a tracer of local fossil fuel emissions in the Los Angeles basin: 1980–2008, *J. Geophys. Res.*, 117. 2012. de Vries, H. Variation in concentration of radiocarbon with time and location on earth. In Koninklijke Nederlandse Akademie Van Wetenschappen, Series B-Palaeontology Geology Physics Chemistry Anthropology, pages B61, 94–102.1958.
- [Dolo; 2012] S.S.B. Dolo, *The Genesis of the Bible*, Authorhouse, Bloomington, IN, 2012.
- [Donahue et al.; 1992] D.J. Donahue, J.S. Olin, G. Harbottle, *Radiocarbon* (44) 45 2002.
- [Eliger e Rudolph; 1997] K. Elliger, W. Rudolph (Eds.), *Biblia Hebraica Stuttgartensia*, 5th ed., Deutsche Bibelgesellschaft, Stuttgart, 1997.
- [Godwin; 1962] Godwin, H. Half-life of radiocarbon. *Nature* 195:984. 1962.
- [Gordon et al.; 1992] Gordon and Harkness, 1992 Gordon, J. E. and Harkness, D. D. Magnitude and geographic variation of the radiocarbon content in antarctic marine life: implications for reservoir corrections in radiocarbon dating. *Quaternary Science Reviews*, 11(7):697–708. 1992.
- [Gott dang et al.; 2001] Gott dang, A., Klein, M., Mous, D.J.W. *ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY AT HIGH VOLTAGE ENGINEERING EUROPA (HVEE)*. *Radiocarbon*, Vol 43, Nr 2A, p 149–156. 2001.
- [Gove et al.; 1980] Gove,H.E., Elmore, D., Ferraro, R.D., Beukens, R.P., Chang, K.H., Kilius, L.R., Lee, H.W., Litherland, A.E., Purser, K.H., Rubin, M.

*Radiocarbon dating with tandem electrostatic accelerator.* Radiocarbon, vol(22)  
3 p 785-793. 1980.

[Hayyin; 1972] J.B. Hayyin, *Biblia Rabbinica: a reprint of the 1525 Venice edition*, 4, Makor Publishing, Jerusalem, 1972.

[26] Head, M.J. The degree of degradation of fossil material from archaeological sites: Can the influence of past environments be defined? In, *Archaeometry: An Australian Perspective*. Eds, W.Ambrose and P.Duerden, ANU Press, 220-227. 1982.

[Henry et al. 1994] Walter Henry, et al. *The Book and Paper Group of the American Institute for the Conservation of Historic and Artistic Works*. 9th Ed. (Copyright AIC/BPG, 1994) cap.18 p. 144.

[Hsueh et al. 2007] Hsueh, Diana Y., Nir Y. Krakauer, James T. Randerson, Xiaomei Xu, Susan E. Trumbore, and John R. Southon, Regional patterns of radiocarbon and fossil fuel-derived CO<sub>2</sub> in surface air across North America. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, VOL. 34. 2007.

[Hughen et al.; 2004] Hughen, K. A., Baillie, M. G. L., Bard, E., Beck, J. W., Bertrand, C. J. H., Blackwell, P. G., Buck, C. E., Burr, G. S., Cutler, K. B., Damon, P. E., Edwards, R. L., Fairbanks, R. G., Friedrich, M., Guilderson, T. P., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C. B., Reimer, P. J., Reimer, R. W., Remmele, S., Southon, J. R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F. W., van der Plicht, J., and Weyhenmeyer, C. E. Marine04 marine radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP. *Radiocarbon*, 46(3):1059–1086. 2004.

[Jourdan et al. 2006] Jourdan P, Edilson Marton, Luiz Cláudio Pimentel - CARACTERIZAÇÃO DO REGIME DE VENTO PRÓXIMO À SUPERFÍCIE

NA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO NO PERÍODO  
2002-2006

- [Jull et al.; 1995] A.J.T. Jull, D.J. Donahue, M. Broshi, E. Tov, Radiocarbon 37 11(1995).
- [Jull; 1998] A.J.T. Jull, Nucl. News 41 (7) 30 1998.
- [Kennedy et al.; 2003] C.J. Kennedy, T.J. Wessv, Restaurator 24 61. 2003
- [Klody et al.; 2005] Klody, G.M., Schroeder, J.B., Norton, G.A., Loger, Kitchen, R.L., Sundquist, M.L. *New results for single stage low energy carbon AMS*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. vol 240 pg. 463-467. 2005.
- [Korff e Mendell; 1980] Korff, S. A. and Mendell, R. B. Variations in Radiocarbon Production in the Earth's Atmosphere. Radiocarbon, 22(2):159-165. 1980.
- [Libby et al.; 1949] Libby, W. F., Anderson, E. C., and Arnold, J. R. Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon. Science, 109(2827): 227-8. 1949.
- [Libby; 1952] Libby, W.F. Univ. Chicago Press (1952).
- [Libby; 1961] Libby, W.F. Radiocarbon dating. Science, vol 133 p. 621-629. 1961.
- [Long et al. 1992] Long A, Kalin RM. High-sensitivity radiocarbon dating in the 50,000 to 70,000 BP range without isotopic enrichment. Radiocarbon 34(2):351-9. 1992.
- [Lorenzi et al. 2000] LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 3. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2000.

- [Macario et al.; 2003] Macario, K.D. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense. 2003.
- [Macario et al.; 2015b] Macario, K. D., Oliveira, F. M., Carvalho, C., Santos, G. M., Xu, X., Chanca, I. S., Alves, E. Q., Jou, R. M., Oliveira, M. I., Pereira, B. B., Moreira, V., Muniz, M. C., Linares, R., Gomes, P. R. S., dos Anjos, R. M., Castro, M. D., dos Anjos, L., Marques, A. N., and Rodrigues, L. F. Advances in the graphitization protocol at the Radiocarbon Laboratory of the Universidade Federal Fluminense (LAC-UFF) in Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2015.
- [Manual da NEC]
- [McFadgen et al.; 1982] Mcfadgen, B.G. *Dating New-Zealand Archaeology by Radiocarbon*. *New Zealand Journal of Science* 25(4):379-92. 1982.
- [Middleton; ] Middleton, R. *A versatile high intensity negative ion source*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1983.
- [Muller; 1977] Muller, R. A. Radioisotope Dating with a Cyclotron. *Science*, 196(4289), 489-494. 1977.
- [Muzikar et al.; 2003] MUZIKAR, P.; ELMORE, D.; GRANGER, D. E. Accelerator mass spectrometry in geologic research. *Bulletin of the Geological Society of America*, v. 115, p. 643–654, 2003.
- [Nelson et.al.; 1995] Nelson, D. E., Vogel, J., Turteltaub, K., Finkel, R. Accelerator Mass Spectrometry: Isotope Quantification at Attomole Sensitivity. *Analytical Chemistry*, ACS, 0003-2700/95/0367-353A, 353A-359A. 1995.
- [NOAA] NOAA National Oceanic and Atmospheric Administration. [www.noaa.gov/](http://www.noaa.gov/)

- [O’Leary; 1988] O’Leary, M. H. *Carbon isotopes in photosynthesis: fractionation technique may reveal new aspects of carbon dynamics in plants*. *BioScience*, v. 38, p. 328–336, 1988.
- [Oliveira 2012] Oliveira, F. M. *Aplicações de Espectrometria de Massa com Aceleradores na Biologia Marinha*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense. 2012.
- [Park et al. 2013] Park, J H., W Hong, G Park, K S Sung, K H Lee, Y E Kim, J K Kim, H W Choi, G D Kim, H J Woo, T Nakanishi. A COMPARISON OF DISTRIBUTION MAPS OF D14C IN 2010 AND 2011 IN KOREA. *RADIOCARBON*, Vol 55 (2-3): 841-847. 2013.
- [Pataki et al. 2007] Pataki, D. E., T. Xu, Y. Q. Luo, and J. R. Ehleringer, Inferring biogenic and anthropogenic CO<sub>2</sub> sources across an urban to rural gradient, *Oecologia*, 152, 307–322. 2007.
- [Pearson e Stuiver 1986] Pearson GW, Stuiver M. High-precision calibration of the radiocarbon time scale 500–2500 BC. *Radiocarbon* 28(2B):839–62. 1986.
- [Pott et al. 1994] POTT, A.; POTT, V.J. *Plantas do pantanal*. Brasília: Embrapa, p.320. 1994.
- [Rasmussen et al.; 2001] K.L. Rasmussen, J. van der Plicht, F.H. Cryer, G. Doudna, F.M. Cross, J. Strugnell, *Radiocarbon* (43) 127 2001.
- [Rasmussen et al.; 2009] K.L. Rasmussen, J. van der Plicht, G. Doudna, F. Nielsen, P. Højrup, E.H. Stenby, C.T. Pederson, *Radiocarbon* (51) 1005 2009.
- [Reimer et al. 2013] P.J. Reimer, E. Bard, A. Bayliss, J.W. Beck, P.G. Blackwell, C.B. Ramsey, C.E. Buck, H. Cheng, R.L. Edwards, M. Friedrich, P.M. Grootes, T.P. Guilderson, H. Haffidason, I. Hajdas, C. Hatté, T.J. Heaton, D.L.

Hoffmann, A.G. Hogg, K.A. Hughen, K.F. Kaiser, B. Kromer, S.W. Manning, M. Niu, R.W. Reimer, D.A. Richards, E.M. Scott, J.R. Southon, R.A. Staff, C.S.M. Turney, J.V.D. Plicht, *Radiocarbon* 55 1869. 2013.

[Riley et al. 2008] Riley W. J, D. Y. Hsueh, J. T. Randerson, M. L. Fischer, J. G. Hatch, D. E. Pataki, W. Wang, and M. L. Goulden. - Where do fossil fuel carbon dioxide emissions from California go? An analysis based on radiocarbon observations and an atmospheric transport model. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. VOL. 113. 2008.

[Ronald; 1995] R. Ronald, *The Nature and Making of Parchment*, Elmete Press, Leeds, 99p. 1975.

[Santos et al.; 1999] Santos, G.M.; Gomes, P.R.S., Yokoyama, Y., di Tada, M. L., Cresswell, R. G., Fifield, L.K. *Datação por  $^{14}\text{C}$  utilizando espectrometria de massa com acelerador de partículas*. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, vol(14) 1 1999.

[Santos et al.; 2004] Santos GM, Southon J R, Druffel-Rodriguez K C , Griffin S, Mazon M. Magnesium perchlorate as an alternative water trap in AMS graphite sample preparation; a report on sample preparation at KCCAMS at the University of California, Irvine. *Radiocarbon*, 46(1): 165-173. 2004.

[Santos et al.; 2007] Santos G M, Moore R B , Southon J R, Griffin S, Hinger E , Zhang D. AMS  $^{14}\text{C}$  Sample Preparation at the KCCAMS/UCI Facility: Status Report and Performance of Small Samples. *Radiocarbon*, 49 (2): 255-269. 2007.

[Santos et al.; 2010] Santos, G. M., Southon, J. R., Drenzek, N. J., Ziolkowski, L. A., Druel, E., Xu, X., Zhang, D., Trumbore, S., Eglinton, T. I., and Hughen,

- K. A. *Blank Assessment for Ultra-Small Radiocarbon Samples: Chemical Extraction and Separation Versus AMS*. Radiocarbon, 52(3):1322–1335. 2010.
- [Santos et al.; 2010] F.J. Santos, I. Gómez-Martínez, M. García-León, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 268 1038 2010.
- [Schiffer; 1986] Schiffer, M.B. *Radiocarbon dating and the “old wood” problem: the case of the Hohokam chronology*. Journal of Archaeological Science 13(1):13–30. 1986.
- [Snaith; 1958] N.H. Snaith (Ed.), Hebrew Old Testament, British and Foreign Bible Society, London, Oxford, 1958.
- [Snoeck et al. 2016] Christophe Snoeck, John Pouncett, Greer Ramsey, Ian G. Meighan, Nadine Mattielli, Steven Goderis, Julia A. Lee-Thorp<sup>1</sup> and Rick J. Schulting. Mobility during the neolithic and bronze age in northern ireland explored using strontium isotope analysis of cremated human bone. American Journal of Physical Anthropology. Vol 160 (3): 397-413. 2016.
- [Southon et al. 2010] . Southon JR, Magana A L. A comparison of cellulose extraction and aba pretreatment methods for ams <sup>14</sup>C dating of ancient wood. Radiocarbon 52 (2-3): 1371-1379. 2010.
- [Spiker; 1980] Spiker, E. The behavior of C-14 and C-13 in estuarine water; eects of in situ CO (sub 2) production and atmospheric change. Radiocarbon, 22(3):647–654. 1980.
- [Suess; 1955] SUESS, H. E. Radiocarbon Concentration in Modern Wood. Science. [S.l: s.n.]. 1955.
- [Stuiver e Polach; 1977] Stuiver, M. Polach, H. *Discussion; reporting of C-14 data*. Radiocarbon, 19(3):355–363. 1977.

- [Stuiver e Reimer; 1986] Stuiver, M. Reimer, P. J. *A computer program for radiocarbon age calibration*. Radiocarbon, 28(3):1022–1030. 1986.
- [Svensson et al. 2006] Svensson DR, Jameel H, Chang H-M, Kadla JF. Inorganic reactions in chlorine dioxide bleaching of softwood kraft pulp. Journal of Wood Chemistry and Technology 26(3):201–13. 2006.
- [Troughton; 1973] Troughton J.H. *Carbon isotope fractionation by plants*. Proc. 8th int. conf. Radiocarbon dating, New Zealand, E 39-E 57.
- [Turnbull et al. 2009] Turnbull J, Rayner P, Miller J, Naegler T, Ciais P, Cozie A. On the use of  $^{14}\text{CO}_2$  as a tracer for fossil fuel  $\text{CO}_2$ : quantifying uncertainties using an atmospheric transport model. Journal of Geophysical Research 114. 2009.
- [Warner; 1990] Warner, R.B. *A proposed adjustment for the "old wood effect"*. PACT. 29: 159-172. 1990.
- [Wegner; 1999] Paul Wegner, *The Journey From Texts to Translations*, Baker Academic, 1999, p.172. ISBN 978-0801027994.
- [Xi et al. 2011] Xi XianTing, DING XingFang, FU DongPo, ZHOU LiPing, LIU KeXin. Regional  $^{14}\text{C}$  patterns and fossil fuel derived  $\text{CO}_2$  distribution in the Beijing area using annual plants. Chinese Science Bulletin Vol56.16: 1721-1726. 2011.
- [Xiaomei Xu et al.; 2007] Xu X, Trumbore SE, Zheng S, Southon JR, 259 McDuffee KE, Luttgen M, Liu JC. 260 Modifying a sealed tube zinc reduction method for  $^{261}\text{C}$  preparation of AMS graphite targets: reducing  $^{262}\text{C}$  background and attaining high precision. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 264 259(1):320–9. 2007.

[Young et al.; 2008] Young, G.C., Corless, S., Felgate, C.C. Colthup, P.V. *Comparison of a 250 kV single-stage accelerator mass spectrometer with a 5 MV tandem accelerator mass spectrometer -fitness for purpose in bioanalysis*. Rapid communications in Mass Spectrometer 22 p 4035-4042. 2008.